Dumitru BULGARIU Laura BULGARIU

PROCESUL DE ZEOLITIZARE A TUFURILOR VULCANICE DIN ROMÂNIA

VOLUMUL II

Modelarea teoretică şi experimentală a procesului de zeolitizare

IV
15.550

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA“ IAŞI

BIBL. CENTR. UNIV.
M. „EMINESCU" IAŞI
GEOLOGIE-GEOGRAFIE
IV-15.550 II

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dumitru BULGARIU

Laura BULGARIU

Procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice din România

Volumul II

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Editat cu sprijinul Consiliului Național al Cercetării Științifice din Învățământul Superior
GRANT CNCSIS NR. 27/2003

Referenți științifici:

Prof.univ.dr. **Gheorghe POPA**
Universitatea „Al.I.Cuza" Iași

Prof.univ.dr. **Ioan SÂRGHIE**
Universitatea Tehnică „Gh. Asachi" Iași

Prof.univ.dr. **Titus MURARIU**
Universitatea „Al.I.Cuza" Iași

Redactor: DANA LUNGU

ISBN 973 – 703 – 064 – 8
973 – 703 – 066 – 4

© Editura Universității "Alexandru Ioan Cuza", 2005
700511 – Iași, str. Păcurari nr. 9, tel./fax: (0232) 314947

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dumitru BULGARIU Laura BULGARIU

PROCESUL DE ZEOLITIZARE A TUFURILOR VULCANICE DIN ROMÂNIA

VOLUMUL II

Modelarea teoretică şi experimentală a procesului de zeolitizare

317923
B.C.U. IASI

EDITURA UNIVERSITĂŢII „ALEXANDRU IOAN CUZA“
IAŞI – 2005

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
BULGARIU, DUMITRU
Procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice
din România / Dumitru Bulgariu – Iaşi : Editura Universităţii
„Al.I.Cuza", 2005
2 vol.
ISBN 973-703 – 064 – 8
Vol. 2: Modelarea teoretică şi experimentală
a procesului de zeolitizare / Laura Bulgariu – Bibliogr. –
ISBN 973 –703 – 066 – 4

I. Bulgariu, Laura
II. Popa Gheorghe

549.67:552.313.8(498)

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Partea I. PROCESUL DE ZEOLITIZARE – MODELARE TEORETICĂ (9)

I. CONCEPTE. IPOTEZE. APROXIMAŢII (9)

I.1. Consideraţii generale (**9**)
I.2. Clasificarea operaţională a proceselor şi factorilor fizico-chimici (**13**)
I.3. Procesele de speciaţie chimică (**16**)
I.4. Premizele de lucru (**20**)
I.4-1. Consideraţii termodinamice (**21**)
I.4-1.1. Sisteme minerale închise (**23**)
I.4-1.2. Sisteme minerale deschise (**28**)
I.4-2. Consideraţii cinetice (**34**)
I.5. Aproximaţii (**38**)

II. EVALUAREA SUSCEPTIBILITĂŢII STICLELOR VULCANICE LA PROCESE DE ZEOLITIZARE DIN DATE TERMOCHIMICE (41)

II.1. Metodologia de lucru (**41**)
II.2. Rezultate. Discuţii (**43**)

III. ZEOLITIZAREA STICLELOR VULCANICE (51)

III.1. Metodologia de lucru (**51**)
III.2. Rezultate. Discuţii (**54**)
III.3. Procese competitive la zeolitizarea sticlelor vulcanice (**57**)

IV. STABILITATEA ZEOLIŢILOR ÎN MEDIILE DE FORMARE. PROCESUL DE TRANSZEOLITIZARE (63)

IV.1. Consideraţii preliminare (**63**)
IV.2. Metodologia de lucru (**64**)
IV.3. Rezultate. Discuţii (**70**)
IV.3-1. Transzeolitizarea clinoptilolitului (**70**)
IV.3-2. Transformarea clinoptilolit → feldspat potasic (**82**)
IV.3-3. Transzeolitizarea phillipsitului (**93**)
IV.3-4. Transformarea philllipsit → feldspat potasic (**95**)
IV.3-5. Transformarea analcim → feldspat potasic (**97**)

V. MODELUL POLICICLIC OSCILANT ÎN SISTEM GEOAUTOCLAVĂ (99)

V.1. Aspecte preliminare (**99**)
V.2. Aplicaţii – interpretării calitative ale proceselor de zeolitizare (**101**)

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Partea a II-a. PROCESUL DE ZEOLITIZARE–MODELARE EXPERIMENTALĂ (105)

VI. MODELAREA EXPERIMENTALĂ. METODOLOGIA GENERALĂ DE LUCRU (105)

VI.1. Consideraţii preliminare (**105**)
VI.2. Strategia experimentală (**106**)
VI.3. Probele de lucru (**109**)
VI.3-1. Fazele solide (**109**)
VI.3-2. Fazele lichide (**110**)
VI.4. Instalaţiile şi aparatura experimentală (**111**)
VI.4-1. Studiul proceselor în regim static (**111**)
VI.4-2. Studiul proceselor în regim dinamic (**115**)
VI.4-3. Studiul proceselor de speciaţie (**121**)

VII. STUDIUL INTERACŢIUNII STICLĂ VULCANICĂ / SOLUŢIE (123)

VII.1. Strategia experimentală (**123**)
VII.2. Modelarea experimentală în regim dinamic (**123**)
VII.2-1. Probele de lucru (**123**)
VII.2-2. Aparatura (**126**)
VII.2-3. Procedeul experimental (**127**)
VII.2-4. Metode analitice (**128**)
VII.3. Modelarea experimentală în regim static (**129**)
VII.3-1. Probele de lucru (**129**)
VII.3-2. Aparatura (**129**)
VII.3-3. Procedeul experimental şi metode analitice (**129**)
VII.4. Transformări mineralogice la alterarea sticlei vulcanice riolitice (**130**)
VII.5. Alterarea sticlei vulcanice riolitice – procese şi mecanisme (**152**)
VII.5-1. Consideraţii preliminare (**152**)
VII.5-2. Hidratarea şi hidroxilarea suprafeţelor mineralelor (**156**)
VII.5-3. Procese de schimb ionic mineral ⇔ soluţie (**158**)
VII.5-4. Procese de adsorbţie la interfaţă (**159**)
VII.5-5. Hidroliza speciilor ionice la interfaţa mineral / soluţie (**160**)
VII.5-6. Procese de complexare la interfaţa mineral / soluţie (**161**)
VII.5-7. Procese redox la interfaţa mineral / soluţie (**167**)
VII.5-8. Dinamica elementelor chimice în procesele de alterare a sticlei vulcanice riolitice (**176**)
VII.5-9. Mecanisme de alterare a sticlei vulcanice riolitice (**188**)
VII.5-9.1. Iniţierea procesului de hidroliză (**190**)
VII.5-9.2. Propagarea procesului de hidroliză (**199**)
VII.5-9.3. Evoluţia procesului de dizolvare a sticlei vulcanice prin stări quasi-staţionare (**203**)
VII.5-9.4. Precipitarea şi cristalizarea noilor faze minerale (**209**)

BCU IAŞI BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

VII.5-9.5. Evoluţia quasi-staţionară a sistemului sticlă vulcanică – soluţie – neominerale (213)

VIII. STUDIUL INTERACŢIUNII FELDSPAT POTASIC / SOLUŢIE (219)

VIII.1. Strategia experimentală (219)
VIII.2. Probele de lucru (219)
VIII.3. Aparatura (221)
VIII.4. Procedeul experimental (221)
VIII.4-1. Modelarea experimentală în sistem deschis (221)
VIII.4-2. Modelarea experimentală în sistem închis (222)
VIII.5. Rezultate experimentale. Discuţii (225)

IX. STUDIUL EXPERIMENTAL AL DINAMICII SISTEMELOR $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ ÎN SOLUŢII ACIDE (233)

IX.1. Strategia experimentală (233)
IX.2. Probele de lucru (235)
IX.3. Instalaţia experimentală (236)
IX.4. Procedeul experimental (236)
IX.4-1. Prepararea soluţiilor primare şi a soluţiilor etalon (236)
IX.4-2. Prepararea soluţiilor de lucru şi a sistemelor analitice (237)
IX.4-3. Modul de lucru (237)
IX.4-4. Metodele analitice (238)
IX.5. Rezultate experimentale. Discuţii (239)
IX.5-1. Influenţa timpului de reacţie (239)
IX.5-2. Influenţa concentraţiei iniţiale a acidului clorhidric (241)
IX.5-3. Influenţa temperaturii (242)
IX.5-4. Influenţa concentraţiei iniţiale a silicei dizolvate (244)
IX.5-5. Procese elementare. Mecanisme (251)
IX.5-5.1. Dimerizarea acidului silicic (251)
IX.5-5.2. Polimerizarea acidului silicic (255)
IX.5-5.3. Formarea fazelor coloidale (257)
IX.5-5.4. Cristalizarea gelurilor de silice (258)

X. MODELUL POLICICLIC OSCILANT ÎN SISTEM GEOAUTOCLAVĂ. APLICAŢII LA EVALUAREA CANTITATIVĂ A ALTERĂRII TUFURILOR VULCANICE (263)

ANEXĂ (275)

BIBLIOGRAFIE (287)

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Partea I
PROCESUL DE ZEOLITIZARE – MODELARE TEORETICĂ

I. CONCEPTE. IPOTEZE. APROXIMAŢII

I.1. Consideraţii generale

Datele existente în literatura de specialitate relevă faptul că zeolitizarea tufurilor vulcanice este un proces extrem de complex şi selectiv, fapt care determină dificultăţi mari în abordarea lui, atât din punct de vedere teoretic, cât şi din punct de vedere experimental. În baza strategiei experimentale, prezentată în introducerea acestei lucrări, noi am abordat o serie de probleme referitoare la geochimia procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice de pe teritoriul României prin două metode moderne: modelarea teoretică şi modelarea experimentală. Interpretarea unitară a datelor obţinute prin aceste metode şi coroborarea cu datele existente în literatura de specialitate au permis soluţionarea acceptabilă a unor aspecte fizico-chimice şi geochimice ale procesului de zeolitizare, aspecte pentru care studiile efectuate până în acest moment în România nu au propus soluţii satisfăcătoare.

În literatura geologică din România şi din străinătate, sunt frecvent utilizate metodele de interpretare a dinamicii proceselor de zeolitizare din tufurile vulcanice pe baza observaţiilor de teren, studiilor mineralogico-petrografice şi corelaţiilor geochimice dintre elemente (*R.L.Hay, 1963; 1977; 1978; R.A. Sheppard şi A.J.Gude, 1968; 1973; R.A.Sheppard, 1970; 1991; R.H.Mariner şi R.C.Surdam, 1970; A.Iijima şi M.Utada, 1972; I.Bedelean, 1972; 1982; L.B.Sand şi F.A.Mumpton, 1976; R.C.Surdam şi R.A.Sheppard, 1978; W.E.Dibble şi W.A. Tiller, 1981; N.Pop et al., 1982; 1991; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; I.Mârza et al., 1985; R.Cosma, 1986; L.Matei et al., 1987; A.J.Gude şi R.A.Sheppard, 1988; M.De'Gennaro et al., 1991; 1993; 2000; L.Ghergari et al., 1991; S.J.Chipera et al., 1993; 2001; A.Iijima şi S.Oghihara, 1993; R.A.Sheppard şi G.J.Simandl, 1999; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001; M.Utada, 2001; R.L.Hay şi R.A.Sheppard, 2001*). Modelele elaborate în baza unor astfel de studii, deşi sunt intuitive şi uşor de aplicat, au un caracter prea general pentru a putea da o reprezentare satisfăcătoare a geochimiei proceselor de zeolitizare din tufurile vulcanice şi nu sunt riguros fundamentate din punct de vedere fizico-chimic. Pe de altă parte, extrapolarea inadecvată a diferitelor „modele geologice", în baza unor aproximaţii grosiere sau a unor analogii formale, a generat o sumă de date contradictorii referitoare la geochimia procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice. Cele câteva lucrări de sinteză existente în literatura ştiinţifică din

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
GEOLOGIE-GEOGRAFIE

România (*I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989*) nu au putut acoperi deficitul de date ştiinţifice existent în acest domeniu.

Pentru interpretarea genezei zeoliţilor din tufurilor vulcanice formate în sisteme hidrogeochimice închise, au fost propuse mai multe modele, dintre care cel mai frecvent utilizat este modelul propus de *R.A.Sheppard* şi *A.J.Gude* (1968; 1973; 1988; 1991; 1993). Acest model a fost aplicat şi extins, cu modificări mai mari sau mai mici, în baza unor analogii şi aproximaţii determinate de particularităţile fiecărui tuf vulcanic în parte.

Pentru cazul tufurilor vulcanice zeolitice formate în sisteme hidrogeochimice deschise sunt descrise diferite modele cu caracter particular. De obicei, fie se recurge la aplicarea unor supoziţii şi aproximaţii cu caracter local, pe baza cărora se interpretează apoi succesiunea proceselor de formare a zeoliţilor autigeni, fie se aplică într-o formă particulară modelul elaborat pentru zeolitizarea în sisteme hidrogeochimice închise. Un model interesant şi original pentru geneza zeoliţilor în sisteme hidrogeochimice deschise a fost descris de *M.De'Gennaro şi M. Adabbo* (1993). Studiile geochimice efectuate de către aceştia asupra a 18 tufuri vulcanice zeolitice din Europa au indicat faptul că, în majoritatea cazurilor, procesele de zeolitizare s-au desfăşurat în condiţiile unor sisteme hidrogeochimice deschise printr-un mecanism de tip „geoautoclavă" sau tipic hidrotermal. Modelul a fost în bună măsură confirmat de rezultatele studiilor experimentale, efectuate de aceiaşi autori, asupra zeolitizării sticlelor vulcanice trahitice şi fonolitice.

Deşi în majoritatea studiilor mineralogico-petrografice efectuate asupra tufurilor vulcanice din România sunt discutate şi diferite aspecte referitoare la procesul de zeolitizare, totuşi numărul lucrărilor care vizează explicit această problemă este extrem de redus. Particularităţile procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei, comparativ cu tufurile zeolitice din alte regiuni ale ţării şi din lume, au fost evidenţiate de *I.Bedelean* (1982), într-un studiu asupra paragenezelor zeolitice din tufului de Dej. *I.Mârza* (1962; 1965; 1970; 1974), *F.Popescu et al.* (1975; 1978), *I.Mârza et al.* (1975; 1985; 1988; 1991), *Gh.Iastrati* (1980), *N.Pop et al.* (1982; 1991), *A.Bărbat et al.* (1983), *R.Cosma* (1981; 1982; 1986), *R.Cosma et al.* (1986), în câteva studii de sinteză referitoare la zăcămintele de zeoliţi din România, discută pe larg caracteristicile fizico-chimice şi mineralogice ale zeoliţilor autigeni. Studii minuţioase şi bine argumentate din punct de vedere mineralogic şi petrografic au fost efectuate de *I.Mârza et al.* (1988) şi *L.Ghergari et al.* (1991) asupra proceselor de alterare a tufurilor vulcanice Neogene din Depresiunea Transilvaniei, respectiv de *N.Pop et*

al. (1982;1991) asupra procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice din Depresiunea Maramureş. Datele petrografice, mineralogice, geochimice şi fizico-chimice referitoare la procesele de zeolitizare a tufurilor vulcanice din România, acumulate până în 1989, au fost sintetizate în câteva monografii de *I.Bedelean şi S.D.Stoici* (1984), *M.Cruceanu et al.* (1986), *A.Bărbat şi Al.Marton* (1989). Printre puţinele studii din România care abordează problema zeolitizării din tufurile vulcanice pe baza modelelor termodinamice este cel realizat de *L.Matei şi colab.* (1987). Într-un studiu care vizează geochimia proceselor de alterare supergenă asociate tufurilor vulcanice neogene din Bazinul Transilvaniei, *L.Ghergari şi colab.* (1991) dau o interpretare bine fundamentată mineralogic şi petrografic asupra procesului de zeolitizare.

În câteva studii anterioare (*D.Bulgariu et al., 1996; 2000; 2003; N.Iorga şi D. Bulgariu, 1996; D.Bulgariu, 1997; 1998; 1999; 2002*) am prezentat două modele teoretice pentru studiul dinamicii proceselor de zeolitizare din tufurile vulcanice, într-o încercare de unificare a modelelor cinetice şi termodinamice existente în literatură: (**1**) utilizarea funcţiilor de variabilă complexă pentru a explicita dependenţele dintre factorii fizico-chimici determinanţi într-un context geologic dat pentru dinamica procesului de zeolitizare; (**2**) utilizarea funcţiilor termodinamice de „stare agregată" şi a coeficienţilor de competitivitate pentru a evidenţia influenţele reciproce dintre mineralele componente ale tufurilor vulcanice în timpul proceselor de zeolitizare. Complexitatea aparatul matematic şi ambiguităţile privind semnificaţiile fizice care pot fi atribuite funcţiilor de „stare agregată" şi ecuaţiilor de corelaţie limitează drastic aplicabilitatea modelului în domeniul proceselor geochimice.

Într-un studiu de sinteză anterior (*D.Bulgariu, 2002*) noi am subliniat faptul că tendinţele de evoluţie a tufurilor vulcanice (reprezentate ca sisteme petrografice, în sens *M.Şeclăman, 1981*) nu pot fi caracterizate univoc şi riguros prin aplicarea separată a modelelor termodinamice, cinetice sau geochimice. Diversitatea problemelor care trebuie rezolvate pentru a putea realiza o interpretare acceptabilă a geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice necesită o abordare interdisciplinară. În capitolul II (volumul I) am prezentat câteva aspecte referitoare la cadrul conceptual-teoretic aferent moderării proceselor geochimice şi premizele generale care au stat la baza elaborării strategiilor experimentale, dimensionării instalaţiilor de laborator şi a metodelor analitice, respectiv a modelelor de interpretare.

În literatura de specialitate termenul de „modelare" este utilizat cu mai multe semnificaţii, care pot fi grupate astfel: (**1**) *modelarea teoretică* (termodinamică, cinetică, chimică etc.); (**2**) *modelarea experimentală*. Conceptul de modelare

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

chimică a sistemelor naturale a fost introdus în geochimie de *R.M.Garrels şi M.E. Thompson (1962)*. Modelarea chimică propusă de aceştia se bazează pe conceptele şi principiile termodinamicii chimice, fiind în mare măsură independentă de mediul geologic căruia i se adresează. Conceptele introduse de *Garrels şi Thompson* au fost ulterior preluate şi dezvoltate în numeroase studii, în sensul fundamentării termodinamice, a elaborării unor noi procedee de calcul, stabilirii corelaţiilor dintre aspectele termodinamice şi cele cinetice, crearea unor bănci de date termodinamice cât mai cuprinzătoare etc. (*H.J.Greenwood, 1977; R.A.Robie et al., 1978; H.C.Helgeson et al., 1978; 1984; S.W.Kieffer, 1979; 1985; V.I.Babushkin et al., 1985; R.M.Garrels, 1987; I.S.E.Carmichael şi H.P. Eugster, 1987; E.K.H.Salje, 1988; P.C.Lichtner, 1988; 1995; T.J.B.Holland şi R. Powell, 1990; A.Navrotsky et al., 1992; D.L.Suarez şi J.Šimünek, 1995; M. Azaroual şi C.Foulliac, 1997; V.L.Tauson şi V.V.Akimov, 1997; D.A.Sverjensky, 2003; L. Mercury et al., 2003).*

Pe plan mondial, studiile bazate pe modelarea sistemelor şi proceselor minerale constituie una dintre direcţiile de prioritate ale cercetării din domeniul geochimiei şi geologie. În România, studiile care abordează direct modelarea sistemelor şi proceselor minerale apar sporadic, majoritatea fiind bazate pe aplicarea într-un context geologic regional a unor procedee de modelare teoretică. Din punctul de vedere al metodologiilor experimentale aplicate şi al modelelor de interpretare, majoritatea studiilor care au apărut în România, referitoare la geochimia tufurilor vulcanice şi a procesului de zeolitizare sunt lipsite de un suport analitic riguros şi de consistenţa unor modele teoretice veritabile. Din acest punct de vedere, analiza la nivel de tendinţe indică un decalaj evident între studiile pe această temă efectuate în România, comparativ cu studiile existente pe plan internaţional.

Anumite aspecte referitoare la aceste probleme au fost dezvoltate în câteva studii şi lucrări de sinteză remarcabile vizând în special probleme legate de geologia, mineralogia şi geochimia tufurilor vulcanice şi a mineralelor zeolitice (*I.Bedelean, 1972; 1982; I.Mureşan, 1972; I. Mureşan et al., 1975; 1986; Gh.Istrate et al., 1979; Gh.Istrate, 1980; R.Cosma, 1982; 1986; R.Cosma et al., 1983; I.Seghedi et al., 1983; 1991; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; M.Cruceanu et al., 1986; L.Matei et al., 1987; A.Bărbat şi Al. Marton, 1989; I.Mârza et al., 1985; 1991; L.Ghergari et al., 1991; 1992; N.Pop et al., 1991; D.Bulgariu et al., 1996; D.Bulgariu, 2000; 2002*). Prin conţinutul lor, atât studiile, cât şi lucrările de sinteză reclamă absenţa din literatura ştiinţifică din România a unor studii consistente sub aspect analitic şi fizico-chimic de factură interdisciplinară, comparabile cu cele existente pe plan mondial.

Evaluarea critică a datelor existente în literatură ne-a condus la un mod de abordare a problemei principial diferit, atât sub aspect conceptual-teoretic, cât şi sub aspect practic experimental (*D.Bulgariu, 2002*). În linii generale, modelările experimentale realizate de noi au urmărit reproducerea, cât mai fidelă, la scară de laborator a diferitelor procese gochimice implicate în zeolitizarea tufurilor vulcanice. Prin modul de concepere şi realizare a strategiilor şi instalaţiilor de lucru, s-a încercat realizarea unor studii termodinamice şi cinetice detaliate, atât asupra proceselor globale, cât şi asupra anumitor secvenţe de reacţii şi procese elementare care au un rol important în dinamica proceselor globale. O atenţie deosebită a fost acordată etapelor rapide ale proceselor elementare, proceselor de diferenţiere geochimică la interfaţa mineral / soluţie şi influenţelor manifestate de regimul fluctuant al condiţiilor fizico-chimice asupra mecanismelor proceselor elementare şi asupra evoluţiei spaţio-temporale a proceselor geochimice globale. Pentru obţinerea informaţiilor necesare proiectării strategiilor experimentale, dimensionării instalaţiilor de lucru, alegerii metodelor analitice şi condiţiilor experimentale, s-a procedat la optimizarea sistemelor şi proceselor modelate experimental (*D.Bulgariu, 2002*).

I.2. Clasificarea operaţională a proceselor şi factorilor fizico-chimici

În literatura de specialitate, termenul de „proces de zeolitizare" nu este univoc definit, fiind cunoscute diferite accepţiuni şi interpretări (*capitolul II, volumul I*). Acest aspect este oarecum justificat dacă se are în vedere atât natura dual㠎 a tufurilor vulcanice, diversitatea genetică, petrografică şi structurală a acestor tipuri de roci, cât şi condiţiile de geneză extrem de variate. În câteva studii anterioare am discutat pe larg o serie de aspecte referitoare la semnificaţiile atribuite termenului de „proces de zeolitizare", clasificarea proceselor de zeolitizare bazată pe consideraţii de ordin fizico-chimic şi la „poziţia" zeolitizării în contextul proceselor de alterare a tufurilor vulcanice (*D. Bulgariu, 1997; 1998; 2002*). Concluziile acestor studii au fost prezentate în *capitolul II, volumul I*.

În accepţiunea noastră, procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice nu poate fi bine înţeles decât în ansamblul complex al proceselor de alterare care se pot dezvolta la nivelul unui tuf vulcanic (argilizare, silicifiere, carbonatare, celadonitizare etc.). În sens fizico-chimic, procesele de alterare a tufurilor vulcanice pot fi reprezentate formal printr-un complex de fenomene fizice, chimice şi biotice conexe care se iniţiază în cursul formării unui tuf vulcanic, ca un răspuns la perturbările echilibrelor dintre sistemele minerale componente, perturbări datorate fluctuaţiilor parametrilor fizico-chimici determinanţi pentru

evoluţia sistemului petrografic global la un moment dat. Acest mod de reprezentare permite sublinierea a trei aspecte esenţiale pentru dinamica proceselor de zeolitizare din tufurile vulcanice:

(1) Procesul de zeolitizare nu se desfăşoară independent de celelalte procese de alterare a tufurilor vulcanice (procese cu evoluţii sincrone sau succesive).

(2) Cuplajele reactive existente între procesele de alterare globale şi între procesele elementare din mecanismele de desfăşurare ale acestora imprimă procesului de zeolitizare un grad ridicat de selectivitate chimică, care se manifestă atât în raport cu substratul mineral, cât şi în raport cu caracteristicile geochimice ale mediului de geneză a tufurilor vulcanice.

(3) Procesele de zeolitizare care pot afecta un tuf vulcanic, în condiţii supergene şi diagenetice, se desfăşoară cu intensităţi şi extinderi diferite, începând cu etapa de transport a materialului vulcanic şi continuând până la limita de tranziţie dintre diageneză şi metamorfism.

Tabelul I.1. Clasificarea operaţională a factorilor fizico-chimici care influenţează dinamica sistemelor mineral / soluţie.

Mod de determinare[1] / Parametrii		Faze solide			Faze lichide			Interfaţă		
		Direct	Indirect		Direct	Indirect		Direct	Indirect	
			Exp.	Calc.		Exp.	Calc.		Exp.	Calc.
Compoziţia mineralogică		+++	-	+++	-	-	-	-	-	+++
Compoziţia chimică		+++	++	++	+++	+++	+	+	++	+++
Parametrii fizico-chimici	pH	-	-	-	+++	+++	+	++	-	+++
	E_h	-	-	-	+++	+++	+	++	++	+
	a_i	-	-	+	-	++	+++	-	-	++
	J	-	-	-	-	+++	+++	-	-	+
	Forme de speciaţie[2]	-	+	+	++	++	+++	+	++	+++
	Salinitate	-	-	-	-	+++	+++	-	-	-
Parametrii fizico-mecanici	Granulaţie	+++	-	-	-	-	-	-	-	-
	Greutate specifică	+++	++	+	+++	++	+	-	-	-
	Debit de curgere	-	-	-	+++	++	+	-	-	-
	Temperatura	++	-	-	+++	+	-	-	-	-

Notaţii: [1]Se referă la modul de determinare a parametrilor fizico-chimici corespunzători fazelor solide (monominerale sau roci), fazelor lichide (soluţii de lucru) şi la interfaţa mineral (rocă)/soluţie; Exp. – determinări experimentale indirecte; Calc. – valori determinate prin calcule; (+++): frecvent utilizată; (++): utilizări limitate din considerente de ordin analitic; (+): utilizare limitată din considerente de ordin experimental; E_h – potenţial redox; a_i – activitatea termodinamică; J – forţa ionică; [2]Concentraţia formelor de speciaţie. Clasificarea generală a factorilor fizico-chimici este prezentată în *tabelul I.2.*

Tabelul I.2. Clasificarea generală a factorilor care pot interveni în dinamica procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice (*D.Bulgariu, 1997; 1998* - cu modificări).

1. Temperatura şi presiunea			
2. Adâncimea			
3. Acceleraţia gravitaţională			
4. Factori determinaţi de caracteristicile substratului mineral	**4.1.** Compoziţia mineralogică		
	4.2. Compoziţia chimică		
	4.3. Structura reticulară	**4.3-1.** Internă	**4.3-1.1.** Natura legăturilor chimice
			4.3-1.2. Natura şi concentraţia defectelor de reţea
		4.3-2. Superficială	**4.3-2.1.** Microtopografia suprafeţelor
			4.3-2.2. Tipuri de legături chimice
			4.3-2.3. Proprietăţi acido-bazice[1]
	4.4. Caracterele petrografice	**4.4-1.** Structura	
		4.4-2. Textura	
	4.5. Caracteristici fizice	**4.5-1.** Greutatea specifică	
		4.5-2. Duritatea	
		4.5-3. Suprafaţa specifică	
		4.5-4. Granulaţie	
	4.5. Istoria geochimică a materialului vulcanic		
5. Factori determinaţi de caracteristicile agenţilor de alterare (soluţiile apoase naturale)	**5.1.** Compoziţia chimică	**5.1-1.** Conţinuturile totale[2]	
		5.1-2. Concentraţia formelor de speciaţie[3]	
	5.2. Activitatea termodinamică a speciilor chimice prezente în soluţie.		
	5.3. Forţa ionică a soluţiilor		
	5.4. pH-ul soluţiilor		
	5.5. Potenţialul redox		
	5.6. Caracteristici fizico – mecanice	**5.6-1.** Modul de circulaţie al soluţiilor	
		5.6-2. Debitul soluţiilor	
		5.6-3. Temperatura	
		5.6-4. Densitatea	
6. Factori determinaţi de caracteristicile geologice ale bazinului de sedimentare	**6.1.** Contextul geologic		
	6.2. Cadrul geotectonic		
	6.3. Dinamica reţelei hidrografice		
	6.4. Clima		
	6.5. Relieful		
	6.6. Vegetaţia şi activitatea biotică		
7. Factori biotici.			
8. Factori antropogeni			

Observaţii: clasificarea propusă nu are caracter absolut şi exhaustiv, aceasta fiind utilizată de noi la interpretarea rezultatelor studiilor efectuate şi la stabilirea unor semnificaţii geochimice concrete pentru parametrii fizico-chimici determinaţi experimental. [1]Se referă în special la natura şi concentraţia grupelor funcţionale superficiale (≡Si-OH; =Al-OH; =Fe-OH etc.); [2]Se referă la compoziţia chimică globală (conţinutul total într-un element dat); [3]Pentru detalii – v. *tabelul I.3.*

Deşi în literatura de specialitate există un număr mare de date referitoare la dinamica procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice, totuşi tratarea disparată a aspectelor complementare ale aceleiaşi probleme şi caracterul contradictoriu al multora dintre date face dificilă elaborarea unei clasificări unitare a factorilor care pot influenţa dinamica procesului de zeolitizare şi care să poată evidenţia explicit multiplele intercondiţionări ale acestor factori. Într-un mod oarecum formal, noi am delimitat două grupe majore de procese: (1) *procese simple* (numite şi „procese elementare"): în această categorie am inclus toate procesele care intervin ca etape în mecanismele proceselor geochimice (hidratare/deshidratare, dizolvare / precipitare; hidroliză; complexare; adsorbţie / desorbţie; schimb ionic; extracţie selectivă; trasformări polimorfe etc.); (2) procese complexe (numite şi macroprocese sau procese geochimice): în această categorie am inclus toate procesele geochimice (argilizare, zeolitizare, celadonitizare etc.) în desfăşurarea cărora intervin, ca secvenţe succesive sau sincrone, diferite procese elementare.

Clasificarea propusă de noi este fundamentată pe criterii cinetice şi nu concordă cu accepţiunile curente referitoare la procesele de alterare existente în literatura geochimică din România. Din punctul nostru de vedere, această clasificare relevă mai clar complexitatea fizico-chimică şi conexiunile dintre procese, mecanismele de desfăşurare a proceselor de alterare şi multiplele intercondiţionări între factorii termodinamici şi cinetici care intervin în desfăşurarea acestor fenomene.

I.3. Procesele de speciaţie chimică

Deşi termenii de „*component chimic*" sau „*specie chimică*" sunt intraţi în limbajul geochimic de foarte multă vreme, există totuşi numeroase lucrări în care aceşti termeni sunt utilizaţi cu semnificaţii incerte şi uneori incorecte. De cele mai multe ori, aceşti termeni sunt utilizaţi cu semnificaţiile date de *Lewis şi Randall* (după *K.S.Pitzer şi L.Brewer, 1961; K.S.Pitzer, 1987*).

R.M.Garrels et al. (1962;1965;1971) utilizează termenii de „*specii*" sau „*specii dizolvate*" într-un sens general, desemnând *formele complexe de asociaţie ionică* dintre anioni, cationi sau / şi radicali în soluţii de electroliţi, respectiv *perechile de ioni* pentru acei complecşi de asociere ionică la care raportul dintre anioni şi cationi este egal cu unitatea. *W.Stumm şi J.J.Morgan (1981)*, deşi discută pe larg problemele legate de speciaţia chimică, nu fixează în mod clar şi coerent terminologia utilizată. Autorii menţionaţi definesc „*specia chimică*" ca reprezentând „forma reală în care un ion sau o moleculă există în soluţie". *W.Davison (1985)* defineşte specia chimică ca „*orice configuraţie moleculară care poate exista în soluţii naturale*".

La primele trei Simpozioane Internaţionale privind Speciaţia Elementelor în Toxicologie şi în Ştiinţele Mediului şi Biologie (*1991;1994;1997*) a fost adoptată următoarea terminologie (după *The Analyst, 117(3), 1992 şi 120(3), 1995*):

Specie chimică = *o formă (monoatomică sau moleculară) sau o configuraţie în care poate să apară un element sau un grup distinct de atomi având o prezenţă permanentă în compuşi sau matrice diferite.*

Speciaţie = *ocurenţa unui element în forme identificabile separat (adică, chimic, fizic sau stare morfologică).*

În acelaşi context a fost recomandată utilizarea terminologiei de „*specie părinte*" pentru un component invariant şi „*specie analit*" pentru formele care pot fi analizate (decelabile prin metodele cunoscute în prezent).

J.D.Burton (1979) şi *A.C.M.Bourg (1988)*, referindu-se la speciaţia chimică în medii apoase naturale, definesc următoarele categorii de forme sub care elementele sau compuşii chimici pot exista:

Specie chimică = *entitatea care poate fi descrisă în funcţie de o stoichiometrie bine definită.*

Formă chimică = *grup coerent chimic format din specii chimice bine definite* (de exemplu: toţi complecşii pe care un element îi poate forma cu liganzii anorganici; toate speciile provenite de la un element într-o anumită stare de oxidare etc.) *sau entităţi mai puţin definite* (exemplu: coloizi; particule în suspensii etc.);

Fracţia chimică = *un grup de forme chimice pus în evidenţă printr-un anumit procedeu analitic bine definit şi operaţional* (de exemplu: fracţia dizolvată). Fracţiile chimice nu sunt mutual exclusive, acestea specifică mai degrabă o comportare, decât să indice speciile chimice implicate. Din punct de vedere experimental, determinarea formelor şi fracţiilor chimice este mai uşor accesibilă comparativ cu dozarea detaliată a speciilor chimice.

F.M.M.Morel (1983) reformulează noţiunea de „component" în modul următor: „componenţii unui sistem reprezintă un set bine determinat de entităţi chimice care permit descrierea completă a stoichiometriei sistemului respectiv". Din această definiţie rezultă două aspecte deosebit de importante:

(1) Ecuaţiile bilanţului de masă pentru componenţii chimici implicaţi trebuie să probeze principiul conservării masei pentru sistemul considerat. Aceasta are implicaţii deosebite în operarea delimitării sistemelor geochimice şi aplicarea diferitelor „restricţii" asupra acestora.

(2) Componenţii sistemului trebuie să furnizeze formule stoichiometrice complete şi univoce pentru fiecare specie chimică existentă în sistem. Altfel spus, în cadrul sistemului sunt admise numai acele reacţii între componenţi care conduc la formarea unor specii chimice. În mod necesar, reacţiile trebuie să fie

independente din punct de vedere stoichiometric. Chiar dacă reacţiile corespund unor procese chimice care se desfăşoară simultan în sistem, reacţiile care conţin aceeaşi „informaţie stoichiometrică" sunt considerate redundante din punct de vedere al conservării masei.

Tabelul I.3. Formele fizico-chimice de speciaţie ale elementelor chimice în sistemele geochimice (după *W.Stumm şi J.J.Morgan, 1981,* cu modificări).

Tipul		a_i	M	Forme fizico-chimice			
Specii în soluţii		< 1	< 500	Ioni liberi			
				Asociaţii ionice anorganice	Perechi de ioni		
					Complecşi		
					Acvocomplecşi		
					Hidroxocomplecşi		
		1-10	500-10^4	Molecule organice simple			
				Complecşi anorganici	Polisilicaţi		
					Poliboraţi		
					Polihidroxocomplecşi		
					Complecşi chelaţi		
				Complecşi organici	Liganzi cu masă moleculară mare	Metal–ac.humic	
						Metal–ac.fluvic	
						Metal–proteine	
						Metal–lipide	
						Metal–glucide	
Sisteme disperse	Coloizi	10-500	10^4-10^6	Hidroxizi metalici			
				Sulfuri metalice			
				Coloizi organici	Proteine, polipeptide		
					Acizi humici		
					Acizi fluvici		
					Lipide		
				Minerale argiloase			
				Cationi adsorbiţi pe:	Coloizi		
					Precipitate		
					Minerale argiloase		
					Interfaţa mineral / soluţie		
	Particule în suspensie	> 500	> 10^6	Metale incorporate în:	Complecşi organici		
					Resturi de organisme		
					Precipitate, coprecipitate		
					Celule organice		
					Detritus		
					Soluri		
				Metale adsorbite pe solide			
Specii în topitură		??					
Specii în fază solidă		*Volumul I, capitolul III.*					

Notaţii: a_i – diametrul aproximativ al unităţii cinetice [nm]; M – masa moleculară relativă [u.a.m.].

BUCHAREST UNIVERSITY CENTRAL LIBRARY

Sinteza datelor existente în literatură şi analiza critică a accepţiunilor utilizate pentru desemnarea noţiunilor de *specie* şi *speciaţie chimică* au permis formularea unei clasificări a formelor fizico-chimice de speciaţie a elementelor chimice în sistemele geochimice (*tabelul I.3*). Din punct de vedere fizico-chimic se pot delimita 5 criterii generale de interpretare a fenomenelor de speciaţie a elementelor chimice: (**1**) formele de coordinare; (**2**) formele acido-bazice Brönsted şi Lewis; (**3**) formele de configuraţie electronică; (**4**) formele de configuraţie moleculară; (**5**) formele izotopice. Aplicarea ultimelor trei criterii necesită o serie de precizări suplimentare.

Studiile referitoare la procesele de speciaţie chimică vizează aproape exclusiv procesele care se desfăşoară în sisteme apoase. Deocamdată, nu există decât încercări de abordare a problemei speciaţiei chimice în topituri, faze solide, la interfaţa mineral / soluţie sau în sisteme gazoase. În *subcapitolul III.6* (*volumul I*) am prezentat un model posibil de interpretare a mecanismelor de descompunere termică a zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit pe baza conceptului de „speciaţie intracristalină" a moleculelor de apă, iar în *tabelul III.48* (*volumul I*) am prezentat o clasificare a acestor forme de speciaţie. Ipoteza speciaţiei intracristaline are o bună consistenţă teoretică şi experimentală, fiind aplicabilă atât componenţilor „mobili" (cationi de schimb, molecule de apă etc.), cât şi componenţilor „ficşi" (elementele chimice din componenţa fazelor minerale solide). Într-o formă particulară, aceasta a constituit o altă premiză importantă în interpretarea geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice.

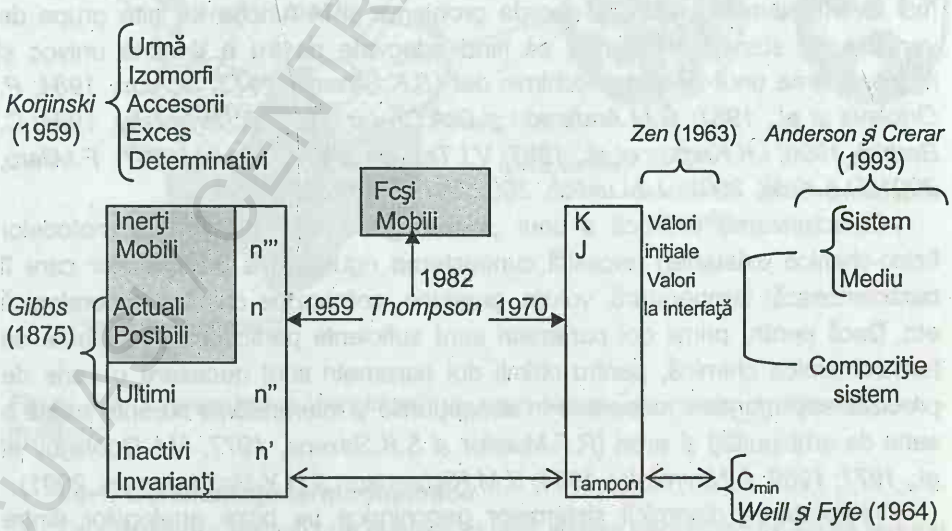


Figura I.1. Accepţiuni referitoare la noţiunea de „component" în cazul sistemelor geochimice (*G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993*).

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Deducerea legilor care descriu dinamica sistemelor geochimice impune definirea clară a unor noţiuni fundamentale, direct legate de procesele de speciaţie (componenţi, faze, variabile). În acest sens literatura de specialitate nu oferă soluţii univoce, semnificaţiile atribuite acestor noţiuni fiind în cea mai mare parte dependente de modelul genetic adoptat şi scara la care se efectuează analiza – *figura I.2* (*S.K.Saxena, 1973; H.C.Helgeson et al., 1978; M.Albu, 1984; D.K.Nordstrom şi J.W.Ball, 1984; G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993; H. Sverdrup şi P.Warfvinge, 1996; W.J.Weber Jr., 2001*). În *figura I.1* sunt prezentate în sinteză principalele accepţiuni referitoare la noţiunea de „component" în cazul sistemelor geochimice. În această lucrare noi vom opera cu noţiunile respective în accepţiunile menţionate de *figura I.1*.

I.4. Premizele de lucru

Spre deosebire de sistemele termodinamice, sistemele geochimice sunt caracterizate de un număr mai mare de variabile de stare independente. În practică alegerea parametrilor şi funcţiilor de stare pentru sistemele geochimice este mai dificil de realizat din cauza variabilităţii relativ largi a acestora şi corelaţiilor ambigue sau insuficient cunoscute dintre acestea. În consecinţă, discuţiile referitoare la dinamica şi stabilitatea sistemelor geochimice se realizează în raport cu factorii fizico-chimici mai bine cunoscuţi şi care sunt mai uşor accesibili determinărilor experimentale directe (*tabelele I.1; 2*). De obicei se aleg ca variabile temperatura, presiunea şi compoziţia chimică, însă nu există nici un impediment pentru a aborda problema şi în funcţie de alte grupe de variabile de stare, considerate ca fiind adecvate pentru a descrie univoc şi riguros starea unui sistem geochimic dat (*S.K.Saxena, 1973; M.Albu, 1984; P. Ortoleva et al., 1987; G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993; A.Navrotsky, 1994; C. Bethke, 1996; I.K.Karpov et al., 1997; V.I.Tauson şi V.V.Akimov, 1997; F.Milero, 2001; D.A.Kulik, 2002; J.J.Luetich, 2002; A.Putnis, 2002*).

Caracterizarea univocă a unui „sistem geochimic" (în limitele metodelor fizico-chimice existente) necesită cunoaşterea riguroasă a parametrilor care îl caracterizează: temperatură, volum, presiune, compoziţie chimico-mineralogică etc. Dacă pentru primii doi parametri sunt suficiente particularizările oferite de termodinamica chimică, pentru ultimii doi parametri sunt necesare o serie de precizări suplimentare, deoarece în accepţiunile şi interpretările curente există o serie de ambiguităţi şi erori (*R.F.Mueller şi S.K.Saxena, 1977; N.L.Dobreţov et al., 1977; 1989; A.Navrotsky, 1994; S.M.Richardson şi H.Y.McSween Jr., 2001*).

Interpretarea dinamicii sistemelor geochimice pe baza analogiilor dintre sistemele termodinamice şi „sistemele naturale" nu este întâmplătoare, deoarece

caracterizarea acestora necesită cunoaşterea legilor termodinamice şi cinetice care guvernează evoluţia lor. Un sistem este denumit „geochimic" nu numai pentru a-i preciza apartenenţa la un anumit spaţiu geologic, ci mai ales pentru a se putea preciza o serie de aspecte esenţiale pentru descrierea acestuia şi a aproximaţiilor de lucru optime: extinderea spaţio-temporală; gradul de închidere sau deschidere; regimul termobaric şi hidrogeochimic etc. Noţiunea de „sistem geochimic" nu este superpozabilă cu noţiunea de sistem termodinamic deoarece atât delimitarea spaţio-temporală, cât şi stabilirea criteriilor de stabilitate şi evoluţie ale acestora nu sunt univoce. Conceptul de „sistem geochimic" cu care se operează de obicei presupune un ansamblu relativ coerent de componente macro- şi microscopice, reprezentate printr-o fază fluidă (de obicei o soluţie apoasă) şi un anumit număr de faze solide (care împreună formează substratul mineral cu care faza fluidă vine în contact) şi faze gazoase - *figura I.2* (*M. Şecläman, 1981; M.Albu, 1984; N.Iorga, 1989; G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993; A.Navrotsky, 1994; W.J.Weber Jr., 2001)*. Ca urmare, prin însuşi modul de reprezentare şi delimitare, sistemele geochimice sunt sisteme heterogene deschise. Acesta reprezintă un aspect deosebit de important de care trebuie să se ţină cont la modelarea proceselor geochimice.

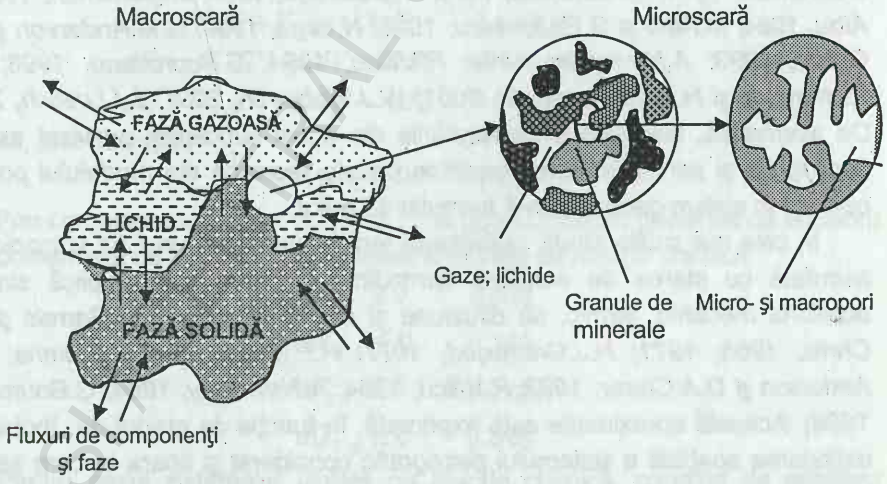


Figura I.2. Reprezentarea simplificată a unui sistem geochimic multicomponent - multifazic.

I.4-1. Consideraţii termodinamice

Determinarea sensului de evoluţie a unui sistem geochimic se poate reduce la a găsi unul sau mai multe criterii cu ajutorul cărora să se poată preciza, cu

suficientă precizie, starea în care un sistem geochimic dat are stabilitatea maximă. Prin aplicarea singulară a criteriilor termodinamice nu se poate realiza descrierea univocă a stărilor de maximă stabilitate a unui sistem geochimic în raport cu anumite valori ale parametrilor fizico-chimici.

Noţiunea de energie liberă oferă posibilitatea de a da o formă explicită „forţei motrice" a proceselor geochimice, însă această noţiune nu poate constitui un criteriu atât de general încât să permită definirea cu suficientă precizie a stărilor stabile, metastabile şi instabile ale unui sistem geochimic în raport cu variaţiile condiţiilor de mediu (*H.J.Greenwood, 1977; I.S.E.Charmichael şi H.P.Eugester, 1978; A.C.Lasaga, 1984; Anderson şi Crerar, 1994*). Din acest punct de vedere apare ca o necesitate corelarea criteriilor termodinamice cu cele cinetice, deoarece legile de viteză pentru procesele geochimice permit prevederea şi estimarea şi a unor comportări „neobişnuite" a sistemelor geochimice.

Subliniem faptul că noţiunile cu care vom opera în acest capitol (sistem / proces geochimic; sistem / proces mineral; parametri şi variabile de stare / operaţionali; procese elementare; secvenţe de transformare / reacţie; specie chimică; proces de speciaţie etc.) sunt utilizate cu semnificaţiile curente atribuite în diferite studii din literatură (*R.M.Garrels şi C.L.Christ, 1965; R.M.Garrels şi F.T. MacKenzie, 1971; S.K.Saxena, 1973; A.C.Lasaga, 1984; M.Şeclăman, 1981; M. Albu, 1984; M.Albu şi G.Enăchescu, 1985; N.Iorga, 1989; G.M.Anderson şi D.A. Crerar, 1993; A.Navrotsky, 1994; R.Vâlcu, 1994; G.Bourceanu, 1998; S.M. Richardson şi H.Y.McSween Jr., 2001; W.J.Weber Jr., 2001; J.J.Luetich, 2002*). De asemenea, discuţiile şi interpretările din acest subcapitol au vizat exclusiv conceptele şi principiile care constituie bazele teoretice ale *modelului policiclic oscilant în sistem geoautoclavă* formulat de autor.

În cele mai multe studii, stabilitatea termodinamică a unui tuf vulcanic este asimilată cu starea de echilibru termodinamic, stare care implică simultan echilibrul mecanic, termic, de difuziune şi chimic al rocii (*R.M.Garrels şi C.L. Christ, 1965; 1971; H.J.Greewood, 1977; R.F.Mueller şi S.K.Saxena; G.M. Anderson şi D.A.Crerar, 1993; R.Vâlcu, 1994; A.Navrotsky, 1994; G.Bourceanu, 1998*). Această aproximaţie este exprimată, în funcţie de gradul de „închidere", extinderea spaţială a sistemului petrografic considerat şi scara la care se face interpretarea, prin două cazuri limită: (**1**) sisteme omogene: în acest caz, condiţia de echilibru termodinamic impune egalitatea parametrilor mecanici, termici şi de compoziţie a fiecărui component în orice punct al sistemului şi invarianţa lor în timp; (**2**) sisteme heterogene: în acest caz, condiţia de echilibru termodinamic este dată de egalitatea potenţialelor chimice şi nu a concentraţiilor, compoziţia chimică putând varia de la o fază la alta.

Echilibrul chimic este definit ca un caz particular al echilibrului termodinamic, indicând starea termodinamică a unui sistem petrografic (tuf vulcanic) în care există probabilitatea de a avea loc cel puţin o transformare chimică, iar concentraţiile componenţilor rămân invariante în timp. Ca urmare, în aproximaţia menţionată, starea de echilibru temodinamic a unui tuf vulcanic reprezintă o stare stabilă din care acesta nu „evoluează" în mod spontan, respectiv, starea în care parametrii caracteristici ai sistemului rămân invrianţi în timp. Formulată în acest mod, concluzia este valabilă numai pentru cazurile când tufurile vulcanice sunt aproximate cu sisteme închise. De obicei, analiza stabilităţii şi evoluţiei unui sistem mineral se realizează în baza a două aproximaţii limită: sisteme minerale închise, respectiv, sisteme minerale deschise (*G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993; A.Navrotsky, 1994; S.M. Richardson şi H.Y. McSween Jr., 2001*).

I.4-1.1. Sisteme minerale închise

Conform principiului al II-lea al termodinamicii, condiţia de echilibru termodinamic în sisteme închise este redată prin funcţiile (*E.Zen, 1963; J.B. Thompson Jr., 1970; S.Sternberg et al., 1981; W.Smith şi R.Missen, 1982; I.G. Murgulescu şi R.Vâlcu, 1982; G. Bourceanu, 1998*):

$$dE = T.dS - p.dV - A.d\xi \qquad \text{(I.1-a)}$$

$$dH = T.dS + V.dp - A.d\xi \qquad \text{(I.1-b)}$$

$$dF = -S.dT - p.dV - A.d\xi \qquad \text{(I.1-c)}$$

$$dG = -S.dT + V.dp - A.d\xi \qquad \text{(I.1-d)}$$

în care, prin definiţie:

$$A.d\xi \geq 0 \qquad \text{(I.2)}$$

Prin combinarea relaţiilor (I.1) şi (I.2) se obţin condiţiile generale de echilibru termodinamic şi de evoluţie pentru sisteme închise cu reacţie chimică:

$$dE_{S,V} \leq 0 \qquad \text{(I.3-a)}$$

$$dH_{S,p} \leq 0 \qquad \text{(I.3-b)}$$

$$dF_{T,V} \leq 0 \qquad \text{(I.3-c)}$$

$$dG_{T,p} \leq 0 \qquad \text{(I.3-d)}$$

Pentru cazul sistemelor izolate cu reacţie chimică, condiţia de echilibru termodinamic şi de evoluţie este următoarea:

$$dS_{E,V} \leq 0 \qquad \text{(I.4)}$$

în care: E – energia internă; H – entalpia; F – energia liberă Helmholtz; G – entalpia liberă Gibbs; S – entropia; T – temperatura absolută; p – presiunea; V – volumul; A – afinitatea chimică; mărime termodinamică definită prin relaţiile:

BCU IASI / CENTRUL VECHI - LIBRARY

$$A = -\left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \qquad \text{(I.5-a)}$$

$$A = -\Delta^r E_{S,V} = -\Delta^r H_{T,p} = -\Delta^r F_{T,V} = -\Delta^r G_{T,p} \qquad \text{(I.5-b)}$$

ξ – avansul de reacţie; este definit ca raportul dintre variaţia cantităţii unui component (cauzată de o reacţie chimică) şi coeficientul său stoichiometric, raport care este identic pentru toţi participanţii la reacţie:

$$\xi = \frac{n_1 - n_1^o}{\nu_1} = \frac{n_2 - n_2^o}{\nu_2} = \ldots = \frac{n_k - n_k^o}{\nu_k} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \qquad \text{(I.6)}$$

ν_i – coeficient stoichiometric; n^o_i – numărul iniţial de moli a componentului „i".

În cazul sistemelor închise cu reacţie chimică sunt utilizate două metode de analiză a stabilităţii şi evoluţiei (*R.Vâlcu, 1994; G.Bourceanu, 1998*):

1. *Metoda Gibbs.* Considerând funcţiile termodinamice E, H, G, şi F, dependente de parametrii de stare cunoscuţi şi de numărul de moli al fiecărui component, atât pentru sisteme închise, cât şi pentru sisteme deschise, Gibbs stabileşte următoarele relaţii (*ecuaţiile lui Gibbs*):

$$dE = T.dS - pdV + \sum_{i=1}^{k}\left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{i\neq j}} .dn_i \qquad \text{(I.7-a)}$$

$$dH = T.dS + V.dp + \sum_{i=1}^{k}\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{i\neq j}} .dn_i \qquad \text{(I.7-b)}$$

$$dF = -S.dT - p.dV + \sum_{i=1}^{k}\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{i\neq j}} .dn_i \qquad \text{(I.7-c)}$$

$$dG = -S.dT + V.dp + \sum_{i=1}^{k}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{i\neq j}} .dn_i \qquad \text{(I.7-d)}$$

Potenţialul chimic se defineşte prin relaţia:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{i\neq j}} \qquad \text{(I.8)}$$

Ţinând cont de relaţia (I.8), ecuaţiile (I.7) se pot rescrie sub forma:

$$dE = T.dS - p.dV + \sum_{i=1}^{k}\mu_i.dn_i \qquad \text{(I.9-a)}$$

$$dH = T.dS + V.dp + \sum_{i=1}^{k}\mu_i.dn_i \qquad \text{(I.9-b)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$dF = -S.dT - p.dV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i.dn_i \qquad \text{(I.9-c)}$$

$$dG = -S.dT + V.dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i.dn_i \qquad \text{(I.9-d)}$$

Ţinând cont de relaţiile (I.5; 6), se poate scrie:

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)\left(\frac{dn_i}{d\xi}\right) = -\sum_{i=1}^{k} \mu_i.dn_i \qquad \text{(I.10)}$$

în care:

$$\nu_i = \frac{dn_i}{d\xi} \qquad \text{(I.11)}$$

Ca urmare, echilibrul chimic se poate caracteriza univoc prin relaţia:

$$A = -\sum_{i=1}^{k} \mu_i.dn_i = 0 \qquad \text{(I.12)}$$

Conform ecuaţiei (I.12), un sistem mineral închis se poate afla în starea de echilibru termodinamic atunci când potenţialul termodinamic caracteristic are o valoare minimă, iar această valoare este invariantă în timp. Din starea de echilibru, sistemul mineral poate evolua numai dacă se realizează micşorarea potenţialului termodinamic caracteristic.

2. Metoda Prigogine-Deffay. Pe baza afinităţilor chimice, *Prigogine* şi *Deffay* (1954), stabilesc condiţia de echilibru a unui sistem cu reacţie chimică: dacă într-un sistem închis are loc o perturbaţie, o modificare a unuia sau mai multor parametri de stare, care are ca rezultat o variaţie a avansului de reacţie, sistemul va rămâne în starea de echilibru numai dacă entropia produsă în timpul perturbaţiei este negativă. Ţinând cont că:

$$\frac{d_{pr}S}{T} = A \qquad \text{(I.13)}$$

condiţia de echilibru şi stabilitate chimică este:

$$\begin{cases} A_z = 0 & \text{(I.14-a)} \\ \left(\dfrac{\partial A}{\partial \xi}\right)_z < 0 & \text{(I.14-b)} \end{cases}$$

în care: „z" reprezintă starea în care se află sistemul. Particularizând relaţiile (I.3), rezultă:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{S,V} = 0 \quad \text{(V.15-a);} \qquad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi^2}\right)_{S,V} > 0 \quad \text{(I.15-b)}$$

BCU IAŞI, CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = 0 \quad \text{(I.16-a)}; \qquad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi^2}\right)_{S,p} > 0 \quad \text{(I.16-b)}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = 0 \quad \text{(I.17-a)}; \qquad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}\right)_{T,V} > 0 \quad \text{(I.17-b)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0 \quad \text{(I.18-a)}; \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} > 0 \quad \text{(I.18-b)}$$

Cel mai utilizat este potenţialul temodinamic Gibbs, definit în condiţii izoterm-izobare, condiţii mai uşor de controlat experimental. În aceste condiţii, relaţia (V.2) se poate rescrie sub forma:

$$\Delta^{tr}G_{r,q}.d\xi \le 0 \quad \text{(V.19-a)}; \qquad \Delta^{tr}G_{r,q}.w \le 0 \quad \text{(I.19-b)}$$

$\triangle^{tr}G_{r,q}$ – variaţia entalpiei libere Gibbs în cursul transformrii; w – viteza de reacţie:

$$w = \left(\frac{d\xi}{dt}\right) \quad \text{(I.20)}$$

Discuţii:

În funcţie de valorile vitezei de reacţie (w) şi ale potenţialului termodinamic izoterm-izobar, pe baza realţiilor (I.19) se pot deosebi următoarele cazuri:

1) $w > 0$; $\triangle^{r}G_{T,p} < 0$; procesul decurge spontan în sens direct.

2) $w < 0$; $\triangle^{r}G_{T,p} > 0$; procesul decurge spontan în sens invers.

3-a) $w \neq 0$; $\triangle^{r}G_{T,p} = 0$
3-b) $w = 0$; $\triangle^{r}G_{T,p} \neq 0$ } sistemul se află în echilibru.
3-c) $w = 0$; $\triangle^{r}G_{T,p} = 0$

Cazul 3-a se exclude, deoarece la echilibru w = 0. Cazul 3-b se poate realiza când se consumă integral unul sau mai mulţi reactanţi după ce reacţia a decurs în sens direct ($\triangle^{r}G_{T,p} < 0$), sau când se consumă integral unul sau mai mulţi produşi de reacţie după ce reacţia a decurs în sens invers ($\triangle^{r}G_{T,p} > 0$). Ambele cazuri sunt frecvente în sistemele heterogene. În aceste cazuri, echilibrul chimic este doar aparent, viteza de reacţie fiind foarte mică. Cazul 3-c este corespunzător echilibrului chimic „adevărat", stabil numai dacă este verificată şi relaţia (I.18-b).

4) Echilibrul chimic metastabil – în care există mai multe valori pentru ξ în intervalul stoichiometric admisibil, pentru care $\triangle^{r}G_{T,p} < 0$. Starea de echilibru chimic corespunde valorii entalpiei libere Gibbs în care aceasta atinge maximul absolut, iar maximele locale ale entalpiei libere Gibbs corespund unor stări metastabile de echilibru.

5) Echilibrul chimic indiferent – când $\Delta^r G_{T,p} = 0$ pentru orice valoare a lui ξ în intervalul stoichiometric admisibil.

Ţinând cont de relaţia de definiţie a avansului de reacţie, relaţia (I.7), rezultă:

$$n_i = n_i^o + \nu_i . \xi \qquad \text{(I.21-a)}$$

sau, în cazul unui sistem cu mai multe reacţii independente:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^{r} \nu_{ji} . \xi_j \quad (i = 1 \div k); \qquad \text{(I.21-b)}$$

în care: r – numărul de reacţii din sistem; k – numărul de participanţi la reacţie; ν_{ij} – coeficientul stoichiometric al participantului „i" la reacţia „j".

Starea de echilibru a unui sistem cu reacţie chimică poate fi caracterizat printr-o funcţie de o singură variabilă (ξ) în raport cu o stare iniţială dată.

Tabelul I.4. Sensul de evoluţie a reacţiilor reversibile, după semnul funcţiilor $\Delta^r H^o$, $\Delta^r S^o$ şi $\Delta^r G^o$ (după *I.G.Murgulescu şi R.Vâlcu, 1982*).

Semnul funcţiilor termodinamice standard			Observaţii
$\Delta^r S^o$	$\Delta^r H^o$	$\Delta^r G^o$	
$\Delta^r S^o \approx 0$	$\Delta^r H^o \approx \Delta^r G^o$		Semnul căldurii de reacţie determină şi semnul pentru $\Delta^r G^o$. Reacţiile exoterme decurg spontan în sens direct (de la stânga la drapta). Influenţa temperaturii este neglijabilă (T. $\Delta^r S^o \approx 0$). Cazul este urmat de reacţii cu $\Delta^r S^o$ foarte mici în faze condensate şi reacţii în gaze cu $\Delta^r \nu = 0$.
$\Delta^r S^o > 0$	$\Delta^r H^o > 0$	$\Delta^r G^o > 0$	Reacţia inversă este posibilă la temperaturi joase, T. $\Delta^r S^o < \Delta^r H^o$. Reacţia directă este posibilă la temperaturi înalte, T. $\Delta^r S^o > \Delta^r H^o$ ($\Delta^r \nu > 0$).
		$\Delta^r G^o < 0$	
	$\Delta^r H^o < 0$	$\Delta^r G^o < 0$	Reacţii posibile termodinamic într-un interval larg de temperaturi.
$\Delta^r S^o < 0$	$\Delta^r H^o > 0$	$\Delta^r G^o > 0$	Reacţii imposibile termodinamic.
	$\Delta^r H^o < 0$	$\Delta^r G^o < 0$	Reacţia directă este posibil la temperaturi joase, T. $\Delta^r S^o \approx 0$. Reacţia inversă este posibilă la temperaturi ridicate; produsul $T.\Delta^r S^o$ creşte şi determină schimbarea semnului lui $\Delta^r S^o$ ($\Delta^r \nu > 0$).
		$\Delta^r G^o > 0$	

Se remarcă faptul că metoda Prigogine-Defay, bazată pe evaluarea directă a entropiei produse în timpul perturbaţiei sistemului, este mai generală şi aplicabilă în orice condiţii. Metoda Gibbs, deşi este foarte practică, este aplicabilă numai în condiţiile uneia dintre grupele de variabile: (T,p), (T, V), (S, p), (S, V).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Criteriile de echilibru şi de evoluţie prezentate sunt riguroase şi general aplicabile. În cazul sistemelor geochimice, se cere însă o testare rapidă a posibilităţilor de desfăşurare a unui proces (*tabelul I.4*). Pentru operativitate, în aceste cazuri, se poate apela la *criteriul Dodge* care utilizează valorile standard de referinţă ale potenţialului Gibbs, $\triangle^{r}G^{o}_{298K,\ 1\ atm.}$ (după *I.G.Murgulescu şi R. Vâlcu, 1982*). În testări se propun ca valori orientative preliminare următoarele:

a) $\triangle^{r}G^{o}_{298K,\ 1\ atm.} < 0 \Rightarrow$ procesul are şanse de realizare;

b) $0 \leq \triangle^{r}G^{o}_{298K,\ 1\ atm.} \leq 10.000\ cal.mol^{-1} \Rightarrow$ procesul este îndoielnic, dar se recomandă o investigare experimentală pentru testarea posibilităţii de realizare;

c) $\triangle^{r}G^{o}_{298K,1\ atm.} > 10.000\ cal.mol^{-1} \Rightarrow$ procesul nu se poate declanşa spontan şi, chiar dacă s-ar putea realiza, necesită condiţii speciale.

Recent criteriul a fost perfecţionat prin îngustarea domeniului de nesiguranţă $\triangle^{r}G^{o}_{298K,\ atm.} \leq 5.000\ cal.mol^{-1}$.

I.4-1.2. Sisteme minerale deschise

Prin stare stabilă în acest caz nu se defineşte practic o stare de echilibru termodinamic, ci o stare staţionară. Stările staţionare sunt stări speciale ale echilibrului termodinamic în care derivatele parţiale (locale) ale mărimilor de stare sunt nule, sau stările în care parametrii de stare sunt independenţi de timp (*I.Progogine şi R.Deffay, 1954; P.Glansdaff şi I.Prigogine, 1978; V.V.Sîcev, 1982; G.Bourceanu et al., 1989; R.Vâlcu, 1994; G.Bourceanu, 1998*). În forma sa cea mai generală, stabilitatea termodinamică a stărilor staţionare departe de echilibru, în sisteme deschise, este redată prin relaţiile:

$$\triangle^{2}S < 0 \qquad \text{(I.22-a)}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\delta^{2}S\right) \geq 0 \qquad \text{(I.22-b)}$$

Relaţia (I.22-a) constituie condiţia de necesitate, iar relaţia (I.22-b) constituie condiţia de suficienţă a stabilităţii stărilor staţionare. Violarea condiţiei (I.22-b) constituie o indicaţie a depărtării sistemului de starea de echilibru, sistemul devenind instabil. Relaţia (I.22-a) permite determinarea condiţiei necesare pentru producţia minimă de entropie, în cazul relaţiilor neliniare între fluxuri şi forţe termodinamice. Matematic se poate demonstra că inegalitatea:

$$d_{x}\mathcal{P} \leq 0 \qquad \text{(I.23)}$$

reprezintă una dintre cele mai generale criterii de evoluţie a oricărui sistem aflat departe de echilibru. Semnul egalităţii corespunde cazului când sistemul se află în stare staţionară. Din relaţia (I.23) rezultă:

$$d_{x}\mathcal{P} = d\mathcal{P} - d_{J}\mathcal{P} \leq 0 \qquad \text{(I.24-a)}$$

$$d_{J}\mathcal{P} \geq d\mathcal{P} \qquad \text{(I.24-b)}$$

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

Pentru stările staţionare:

$$d_J\mathcal{P} = d\mathcal{P} \qquad \text{(I.25-a)}$$

$$dp = \sum_k A_k.dw_k \geq 0 \qquad \text{(I.25-b)}$$

în care: $d\mathcal{P}$ – producţia de entropie; J – flux termodinamic; A_k – afinitatea chimică a reacţiei „k"; w_k – viteza de transformare; X – forţă termodinamică; este definită prin relaţia:

$$X_i = \frac{A_i}{T} \qquad \text{(I.26)}$$

Din suficienţa condiţiei de stabilitate, relaţia (I.25-b), rezultă:

$$T.d_X p = \sum_{k=1}^{N} w_k.d(A_k) \qquad \text{(I.27)}$$

în care: N – numărul total de componenţi ai sistemului considerat. Relaţia (I.27) indică faptul că, dacă în sistem are loc o perturbaţie, ca urmare a modificării afinităţilor chimice faţă de valorile din starea staţionară, are loc o creştere a producţiei de entropie.

Discuţii

Aplicarea condiţiei de echilibru (I.12) presupune alegerea unui model adecvat pentru potenţialul chimic, care diferă în funcţie de starea în care se află sistemul, omogen sau heterogen (gaz / solid; lichid / solid; lichid / gaz etc.).

1. *Sisteme de reacţie în fază gazoasă cu o comportare ideală.* Modelul potenţialului chimic în acest caz este:

$$\mu_i(T, p, X_i) = \mu_i^o(T) + R.T.\ln p_i \qquad \text{(I.28)}$$

în care: p_i – presiunea parţială a componentului „i"; $\mu^o_i(T)$ – potenţial chimic standard; la $p_i = 1$ atm.:

$$\mu_i(T,p;X_i) = \mu^o_i(T) \qquad \text{(I.29)}$$

Ca urmare, se poate scrie că:

$$\Delta^r G_{T,p} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i.\mu_i^o + RT\sum_{i=1}^{k} \ln p_i = \Delta^r G^o_{T,p} + RT\sum_{i=1}^{k} \ln p_i \qquad \text{(I.30)}$$

$$\Delta^r G^o_{T,p} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i.\mu_i^o \qquad \text{(I.31)}$$

în care: $\Delta^r G^o_{T,p}$ – entalpia liberă standard. La echilibru:

$$\Delta^r G_{T,p} = 0 \qquad \text{(I.32)}$$

$$\Delta^r G^o_{T,p} = -RT\sum_{i=1}^{k} \ln p_i = -RT.\ln\left(\prod_{i=1}^{k} p_i^{\nu_i}\right)_{ech.} = -RT.\ln K_p(T) \qquad \text{(I.33)}$$

BCU IASI CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

în care: $K_p(T)$ – constantă condiţională de echilibru, exprimată prin presiunile parţiale ale participanţilor la reacţie:

$$K_p(T) = \left(\prod_{i=1}^{k} p_i^{\nu_i}\right)_{ech.} = \frac{p_{P_1}^{\nu_1'} \cdot p_{P_2}^{\nu_2'} \cdots p_{P_j}^{\nu_j'}}{p_{R_1}^{\nu_1} \cdot p_{R_2}^{\nu_2} \cdots p_{R_i}^{\nu_i}} \qquad \text{(I.34)}$$

R_i – reactanţi; P_j – produşi de reacţie. Ca urmare, relaţia (I.30) devine:

$$\Delta^r G_{T,p} = -RT.\ln K_p(T) + RT.\ln\left(\prod_{i=1}^{k} p_i^{\nu_i}\right) = -RT.\ln K_p(T) + RT.\ln Q_p \quad \text{(I.35-a)}$$

$$\Delta^r G_{T,p} = -RT.\ln\frac{K_p(T)}{Q_p} \qquad \text{(I.35-b)} \quad (\textit{Izoterma de reacţie van't Hoff})$$

în care: Q_p – corespunde la o stare oarecare a sistemului la un moment dat, numită stare cu restricţie:

$$Q_p = \prod_{i=1}^{k} (p_i^{\nu_i}) \qquad \text{(I.36)}$$

Ecuaţiile (I.33; 35) dau semnificaţiile fizice ale funcţiilor $\Delta^rG_{T,p}$ şi $\Delta^rG^o_{T,p}$:

a) funcţia $\Delta^rG^o_{T,p}$ indică poziţia echilibrului chimic într-o reacţie dată; dacă $\Delta^rG^o_{T,p} < 0$, atunci $K_p(T) > 1$, ceea ce înseamnă că la echilibru în sistemul de reacţie predomină produşii de reacţie; dacă $\Delta^rG^o_{T,p} > 0$, atunci $K_p(T) < 1$, ceea ce înseamnă că la echilibru în sistemul de reacţie predomină reactanţii;

b) funcţia $\Delta^rG_{T,p}$ indică sensul de evoluţie a sistemului reactant de la o stare cu restricţie la alta, către o stare de echilibru propriu-zis.

2. *Sisteme de reacţie în fază gazoasă cu o comportare neideală.* Modelul potenţialului chimic în acest caz este:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^o(T) + RT.\ln\left[f_i(T,p,X_i)\right] = \mu_i^o(T) + RT.\ln(\varphi_i.p_i) \qquad \text{(I.37)}$$

în care: $f_i(T,p,X_i)$ – fugacitate (presiune reală; efectivă: $f_i = \gamma_i \cdot p_i$); γ_i – coeficient de fugacitate:

$$\lim_{p \to 0} f_i = p_i; \qquad \lim_{p_i \to 0} \varphi_i = 1$$

Aplicând condiţia de echilibru (I.12), rezultă:

$$\Delta^r G_{T,p} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i + RT\sum_{i=1}^{k}\left(\nu_i.\ln f_i\right) = \Delta^r G^o_{T,p} + RT\sum_{i=1}^{k}\left(\nu_i.\ln f_i\right) = 0 \qquad \text{(I.38)}$$

$$\Delta^r G^o_{T,p} = -RT\sum_{i=1}^{k} \nu_i.\ln f_i = -RT.\ln\left[\prod_{i=1}^{k}\left(f_i^{\nu_i}\right)_{ech.}\right] = -RT.\ln K_f \qquad \text{(I.39)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta^r G_{T,p} = -RT.\ln K_f(T) + RT.\ln\left[\prod_{i=1}^{k}\left(f_i^{\nu_i}\right)\right] = -RT.\ln K_f(T) + RT.\ln Q_f \quad \text{(I.40-a)}$$

$$\Delta^r G_{T,p} = -RT.\ln\frac{K_f(T)}{Q_f} \quad \text{(I.40-b)} \quad (\textit{Izoterma de reacţie van't Hoff})$$

în care :

$$K_f = \prod_{i=1}^{k}\left(f_i^{\nu_i}\right)_{ech.} = \left[\prod_{i=1}^{k}\left(p_i^{\nu_i}\right)_{ech.}\right]\cdot\left[\prod_{i=1}^{k}\left(\varphi_i^{\nu_i}\right)_{ech.}\right] = K_p.K_\varphi \quad \text{(I.41)}$$

3. *Sisteme de reacţie în soluţie, solide sau lichide.* Modelul potenţialului chimic în cazul sistemelor de reacţie cu o comportare ideală este :

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i(T,p,X_i^*) + RT.\ln X_i \quad \text{(I.42)}$$

în care: X_i^* – compoziţia standard; $\mu_i(T,p,X_i^*)$ – potenţial chimic standard.

Stabilirea stării standard:

Convenţia Raoult: starea standard este starea de component pur a speciei chimice „i" în sistem la T şi p constante: $X_i^* \rightarrow 1$; expresia potenţialului chimic:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^{o*}(T,p) + RT.\ln X_i \quad \text{(I.43)}$$

Convenţia Henry: starea de standard este starea de diluţie infinită a speciei chimice „i" la T şi p constante: $X_i^* \rightarrow 0$; expresia potenţialului chimic:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^{*H}(T,p) + RT.\ln X_i \quad \text{(I.44)}$$

Pentru soluţii cu o comportare reală, expresia potenţialului chimic este:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^*(T,p) + RT.\ln[a_i(T,p,X_i)] = \mu_i^*(T,p) + RT.\ln[X_i.\gamma_i(T,p,X_i)]$$

în care: a_i – activitatea termodinamică (concentraţia reală; efectivă) a speciei chimice „i" ($a_i = X_i . \gamma_i$); γ_i – factor de activitate termodinamică:

$\lim_{X_i \to 1} a_i = X_i$; $\lim_{X_i \to 1} \gamma_i = 1$ conform legii Raoult

$\lim_{X_i \to 0} a_i = X_i$; $\lim_{X_i \to 0} \gamma_i = 1$ conform legii Henry

Valorile potenţialelor chimice diferă după modul de exprimare a activităţii şi de alegere a stării standard. Aplicând condiţia de echilibru (I.12), rezultă:

$$\Delta^r G_{T,p} = \sum_{i=1}^{k}\nu_i\mu_i^* + RT\sum_{i=1}^{k}\nu_i \ln a_i = 0$$

$$\Delta^r G^o_{T,p} = -RT.\ln\prod_{i=1}^{k}\left(a_i^{\nu_i}\right)_{ech.} = -RT.\ln K_a \quad \text{(I.45)}$$

în care: $\Delta^r G^o_{T,p}$ – entalpia liberă standard de reacţie corespunzătoare stării standard; K_a – constantă de echilibru exprimată prin activităţi termodinamice:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$K_a = \prod_{i=1}^{k} \left(a_i^{\nu_i}\right)_{ech.} = \prod_{i=1}^{k} \left(X_i^{\nu_i} \cdot \gamma_i^{\nu_i}\right)_{ech.} = K_X \cdot K_\gamma$$

4. *Sistemele de reacţie heterogene.* În general, pentru aceste sisteme compoziţia de echilibru variază de la o fază la alta şi se poate vorbi de un echilibru chimic al fiecărei faze în parte. O abordare mai simplă se poate realiza în anumite cazuri particulare: faze condensate pure în contact cu gaze, solide pure şi soluţii etc. În aceste cazuri, expresia constantei de echilibru ia o formă mai simplă ţinând cont de faptul că activităţile termodinamice ale fazelor condensate pure sunt egale cu unitatea, conform definirii stării standard. În general, problema echilibrului heterogen implică dificultăţi foarte mari, atât din punct de vedere experimental, cât şi din punct de vedere teoretic (*P.Glansdorff şi I. Prigogine, 1978; R.Vâlcu, 1994; G.Bourceanu, 1998*).

Pentru a se stabili echilibrul mecanic şi termic într-un sistem polifazic, precum şi pentru realizarea echilibrului de repartiţie a componenţilor între faze, este necesar ca în întreg sistemul heterogen T, p şi μ^i să îşi păstreze valorile constante. Pentru un sistem polifazic, diferenţiala totală a energiei are expresia:

$$dE = \sum_{\alpha} T^{(\alpha)} \cdot dS^{(\alpha)} - \sum_{\alpha} p^{(\alpha)} \cdot dV^{(\alpha)} + \sum_{\alpha} \sum_{i} \mu_i^{(\alpha)} \cdot dn_i^{(\alpha)} \qquad \text{(I.46)}$$

sumarea efectuându-se asupra tuturor fazelor din sistem; indicele $\alpha = 1 \div \varphi$, se referă la numărul de faze din sistem, iar $i = 1 \div m$, se referă la numărul de componenţi. Prin dezvoltarea relaţiei (I.46) se obţine:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \ldots = T^{(\varphi)} = const. \qquad \text{(I.47-a)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \ldots = p^{(\varphi)} = const. \qquad \text{(I.47-b)}$$

$$\left.\begin{aligned} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \ldots = \mu_1^{(\varphi)} = const. \\ \mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \ldots = \mu_m^{(\varphi)} = const \end{aligned}\right\} \qquad \text{(I.47-c)}$$

Starea fiecărei faze într-un sistem heterogen este determinată de T, p şi potenţialele chimice μ_i ale celor „m" componente. În ecuaţia (I.49) există $\varphi(m+2)$ variabile care pot caracteriza starea sistemului. Ţinând cont de ecuaţiile Gibbs-Duhem, numărul variabilelor care pot descrie starea sistemului se reduce la $\varphi(m+1)$. Diferenţa dintre numărul variabilelor care caracterizează starea sistemului şi numărul de variabile independente reprezintă gradul de libertate sau varianţa sistemului:

$$F + \varphi = m + 2 \qquad \text{(I.48-a)} \quad (\textit{regula fazelor a lui Gibbs})$$

Suma dintre numărul gradelor de libertate şi numărul fazelor dintr-un sistem heterogen depăşeşte cu 2 numărul de componenţi. Dacă în sistem au loc şi reacţii chimice, gradul de libertate al sistemului se obţine scăzând din numărul

total de variabile suma dintre numărul variabilelor independente şi numărul reacţiilor chimice independente, care exprimă „r" condiţii de echilibru. În consecinţă, relaţia (V.48-a) se poate rescrie sub forma:

$$F + \varphi = m - r + 2 \qquad \text{(I.48-b)}$$

Influenţa diferiţilor factori asupra echilibrului chimic. În literatura de specialitate există mai multe formulări calitative şi cantitative (*I.Progogine şi R. Defay, 1954; P.Glansdorff şi I.Progogine; R.Vâlcu, 1994*). Formularea lui Prigogine şi Defay are la bază conceptul de entropie produsă şi permite stabilirea unor relaţii care fac posibilă prevederea influenţei factorilor mecanici (p), termici (T) şi de compoziţie asupra stării de echilibru. Conform teoremei moderaţiei, la apariţia unei perturbaţii într-un sistem compus va avea loc o moderaţie, adică o modificare care tinde să readucă sistemul în starea de echilibru. Această formulare este cea mai generală şi se aplică în unele cazuri şi pentru procese ireversibile. Influenţa factorilor asupra echilibrului chimic poate fi analizată prin influenţa manifestată asupra avansului de reacţie sau prin influenţa asupra constantei de echilibru.

1. *Influenţa asupra avansului de reacţie.* Ţinând cont că funcţia $\triangle^r G_{T,p} = f(T, p, \xi)$ este o diferenţială totală exactă şi de relaţiile:

$$\left[\frac{\partial\left(\Delta^r G_{T,p}\right)}{\partial T}\right]_{p,\xi} = -\Delta^r S_{T,p}; \qquad \left[\frac{\partial\left(\Delta^r G_{T,p}\right)}{\partial p}\right]_{T,\xi} = \Delta^r V_{T,p}$$

se poate scrie că:

$$d(\Delta^r G_{T,p}) = \frac{\Delta^r G_{T,p} - \Delta^r H_{T,p}}{T} + \Delta^r V.dp + \left[\frac{\partial\left(\Delta^r G_{T,p}\right)}{\partial \xi}\right].d\xi \qquad \text{(I.49)}$$

La echilibru: $\triangle^r G_{T,p} = 0$ şi $d(\triangle^r G_{T,p}) = 0$; din condiţia p = const., rezultă:

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta^r H_{T,p}}{T}.\left[\frac{\partial\left(\Delta^r G_{T,p}\right)}{\partial \xi}\right]_e \qquad \text{(I.50)}$$

Ecuaţia (I.50) redă influenţa temperaturii asupra avansului de reacţie.

Punând condiţia T = const., din ecuaţia (I.49) se obţine relaţia care redă variaţia avansului de reacţie cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta^r V}{\left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\Delta^r G_{T,p}\right)\right]_e} \qquad \text{(I.51)}$$

2. *Influenţa asupra constantei de echilibru.* Pentru a deduce influenţa temperaturii şi presiunii asupra constantei de echilibru se utilizează izoterma de

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reacţie van't Hoff, în care constanta de echilibru se exprimă în forma cea mai generală (prin activităţi termodinamice) şi ecuaţia Gibbs-Helmholtz:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\Delta^r G^o\right)\right]_p = -\frac{\Delta^r H_T^o}{T^2} \qquad (I.52)$$

Prin combinarea celor două ecuaţii rezultă:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\ln K_a\right)\right]_p = \frac{\Delta^r H_T^o}{RT^2} \qquad (I.53); \qquad \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\ln K_a\right)\right]_T = -\frac{\Delta^r V^o}{RT} \qquad (I.54)$$

Variaţia constantei de echilibru cu temperatura depinde de semnul entalpiei de reacţie, iar variaţia cu presiunea depinde de semnul mărimii $\Delta^r V$.

I.4-2. Consideraţii cinetice

Viteza unui proces chimic depinde de concentraţiile participanţilor la proces, de temperatură şi de natura catalizatorilor prezenţi în sistemul de reacţie (*I.G. Murgulescu et al., 1981*). În absenţa catalizatorilor, viteza de reacţie se poate exprima sub forma unei funcţii de tipul:

$$w = f(T, C_i; i = 1 \div n) \qquad (I.55\text{-a})$$

care se pot factoriza sub forma:

$$w = f_c(C_i; i = 1 \div n) \cdot f_T(T) \qquad (I.55\text{-b})$$

respectiv:

$$w_c = f_c(C_i; i = 1 \div n) \qquad (I.56\text{-a})$$

$$w_T = f_T(T) \qquad (I.56\text{-b})$$

în care: f_c – funcţie care depinde numai de concentraţiile participanţilor la reacţie; f_T – funcţie care depinde numai de temperatură; n – numărul de participanţi la reacţie.

Ecuaţiile cinetice fundamentale (I.56) redau influenţele concentraţiilor participanţilor la reacţie, respectiv influenţa temperaturii asupra vitezelor de transformare.

În studiile curente, ecuaţiile (I.56) se utilizează sub următoarele forme explicite:

$$w = k_v \cdot \prod_{i=1}^{n} C_i^{\nu_i} \qquad (I.57); \qquad k = A.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (I.58)$$

în care: C_i – concentraţiile participanţilor la reacţie la un moment dat; n – numărul participanţilor la reacţie; ν_i – coeficientul stoichiometric al participantului „i" la reacţie; k_v – constantă de viteză (viteză specifică); A – factor preexponenţial (în ecuaţia lui Arrhenius, este independent de temperatură); E_a – energia de activare a reacţiei; R – constanta generală a gazelor ideale; T – temperatura absolută.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuaţia (I.57) este valabilă în cazul reacţiilor care au loc în regim static. În cazul proceselor de alterare la nivelul unui tuf vulcanic, sistemele minerale sunt caracterizate printr-un schimb continuu de substanţă şi energie cu mediul extern, adică aceste procese au loc în regim dinamic. În aproximaţia „reactorului continuu tubular", viteza de reacţie a proceselor în regim dinamic se poate formula astfel:

$$w = -\frac{n_l^o}{\nu_l}\left(\frac{d\alpha}{dV_r}\right) \qquad \text{(I.59)}$$

În ipoteza că modificarea de volum datorată reacţiei este neglijabilă, relaţia (I.62) se poate rescrie sub forma:

$$w = \frac{1}{\nu_l}\left(\frac{d\alpha}{d(V_r/V)}\right) \qquad \text{(I.60)}$$

în care: ν_l – coeficientul stoichiometric al reactantului limitativ (reactantul care în momentul iniţial al reacţiei se găseşte în sistemul reactant în concentraţia cea mai mică); n^o_l – numărul iniţial de moli al reactantului limitativ; α – grad de conversie: $\alpha = 1 - (C_i / C_o)$; V_r – volumul spaţiului de reacţie; V – volumul de amestec reactant care trece prin spaţiul de reacţie în unitatea de timp; (V_r/V) – timp spaţial (timp de contact).

Constanta de echilibru pentru o reacţie chimică are expresia:

$$\nu_1.A_1 + \nu_2.A_2 + \ldots + \nu_i.A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \nu'_1.A'_1 + \nu'_2.A'_2 + \ldots + \nu'_j.A'_j$$

$$K_c = \frac{\prod_{j=1}^{m}\left[A'_j\right]^{\nu_j}}{\prod_{i=1}^{n}\left[A_i\right]^{\nu_i}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad \text{(I.61)}$$

în care: $[A_i]$; $[A'_j]$ – concentraţiile analitice (moli / litru) ale reactanţilor, respectiv produşilor de reacţie; n – numărul de reactanţi; m – numărul produşilor de reacţie; ν_i; ν'_j – coeficienţii stoichiometrici ai reactanţilor, respectiv produşilor de reacţie; k_1; k_{-1} – constantele de viteză pentru reacţia directă, respectiv reacţia inversă.

Conform ecuaţiei lui van't Hoff, între constanta de echilibru şi temperatura absolută există următoarea relaţie:

$$\left(\frac{dK_c}{dT}\right) = \frac{\Delta^r H^o(T)}{RT^2} \qquad \text{(I.62)}$$

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Combinând relaţiile I.58, I.61 şi I.62 rezultă următoarea relaţie de legătură între entalpia de reacţie şi energiile de activare ale reacţiilor directă şi inversă:

$$E_{a(1)} - E_{a(-1)} = \Delta^r H^o(T) \qquad \text{(I.63)}$$

Constanta A din ecuaţia (I.58) nu este independentă de temperatură. *Kassel* (citat după *I.G.Murgulescu et al., 1981*) reformulează această lege cinetică sub forma:

$$k = A' T^m . \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \text{(I.64)}$$

în care: m – constantă; A' – factor de frecvenţă, independent de concentraţie şi de temperatură.

Discuţii

Procesele de alterare a mineralelor şi rocilor sunt procese complexe ale căror mecanisme de desfăşurare presupun o succesiune bine determinată de procese elementare. Sistemul reactant iniţial evoluează spre starea finală (produşi de reacţie) printr-o succesiune de configuraţii intermediare care, de obicei, sunt faze metastabile – *figura I.3.* Cu excepţia reacţiilor competitive, etapa lentă a unui mecanism de reacţie este etapa determinantă de viteză a procesului global.

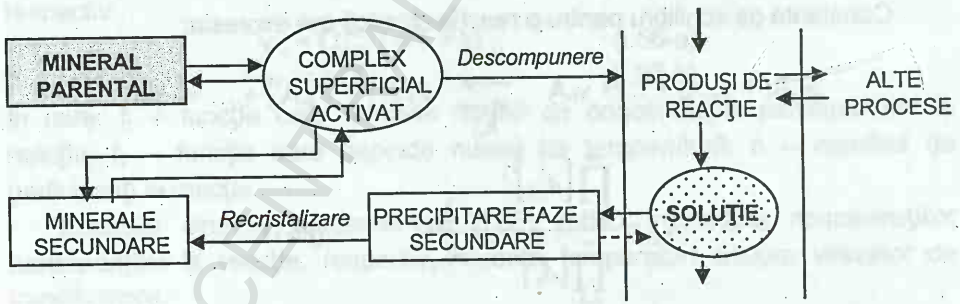


Figura I.3. Reprezentarea simplificată a principalelor secvenţe ale proceselor de alterare a rocilor / mineralelor (adaptare după *H.Sverdrup şi P.Warfvinge, 1995*).

Dintre variatele procese fizice şi chimice care au loc la nivelul tufurilor vulcanice în timpul alterării, reacţiile de dizolvare / precipitare ale mineralelor sunt cele mai importante. Cinetica acestor reacţii depind de două procese care evoluează simultan: (**1**) transportul diverselor specii chimice din soluţie către suprafaţa mineralelor, şi invers; (**2**) procesele de adsorbţie / dizolvare / precipitare / complexare care au loc la nivelul centrilor activi de pe suprafeţele mineralelor (*D.W.Fuerstenau, 1970; R.A.Berner, 1978; 1980; 1981; A.C.Lasaga, 1984; R.A.Berner et al., 1985; J.A.Davis şi K.F.Hayes, 1986; W.Stumm şi*

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

G.Furrer, 1987; A.F.White şi M.L.Peterson, 1990). Una dintre concluziile importante ale studiilor existente este că, la temperaturi scăzute (25°C), procesele de interfaţă constituie etapele critice (determinante de viteză) ale proceselor globale de alterare.

Majoritatea proceselor de alterare a rocilor / mineralelor impun o desfăşurare în lanţ a mai multor reacţii elementare (reacţii consecutive). În forma cea mai generală, astfel de procese sunt reprezentabile astfel:

$$M_1 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} M_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} M_3 \qquad \text{(I.65)}$$

în care: M_i – minerale implicate în succesiunea de transformări; k_i – constante de viteză. Cintetica completă a sistemului de reacţie este descrisă de ecuaţia:

$$[M_3] = [M_3]_o + [M_2]_o\left[1 - e^{(-k_2 t)}\right] + [M_1]_o\left\{1 - e^{(-k_1 t)} - \frac{k_1}{k_1 k_2}\left[e^{(-k_1 t)} - e^{(k_2 t)}\right]\right\} \qquad \text{(I.66)}$$

În majoritatea cazurilor de interes geochimic, ecuaţia (I.66) se aplică în următoarea aproximaţie: $k_2 << k_1$ şi $[M_2]_o = 0$ (ceea ce înseamnă că prima secvenţă de reacţie este determinantă pentru procesul global). În aceste condiţii, ecuaţia (I.70) devine:

$$[M_3] = [M_1]_o . \frac{k_1}{k_2} . \exp(-k_1 t) \qquad \text{(I.67)}$$

La aplicarea formalismului cinetic corespunzător reacţiilor succesive trebuie să se ţină cont de faptul că la dizolvarea mineralelor apar aproape invariant faze solide intermediare (*figura I.3*), care se comportă analog speciei M_2 din schema de reacţie (I.67) şi care determină o dizolvare incongruentă a acestora, adică mineralele nu respectă la dizolvare o ecuaţie stoichiometrică.

Aplicând ecuaţia (I.57) pentru schema de transformare (I.65) rezultă următoarea relaţie pentru viteza procesului global:

$$w = \sum_i C_i . k_{ir} = \sum_i C_i . A_i . \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \qquad \text{(I.68)}$$

în care: C_i – concentraţii analitice (moli / l); k_{ir} – constantele de viteză; A_i – factorii preexponenţiali; $E_{a,i}$ – energiile de activare corespunzătoare proceselor elementare (individuale). Această ecuaţie cinetică indică faptul că energia de activare a procesului global este dată de contribuţia tuturor reacţiilor elementare incluse în mecanismul de transformare.

Energiile de activare ale proceselor geochimice variază în limite relativ largi (1÷100 kcal / mol). Pentru procesele în medii fluide controlate de difuzie, energia

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de activare variază în jurul valorii 5 kcal / mol, iar pentru majoritatea proceselor de alterare care implică interacţiuni mineral / soluţie, indiferent dacă au loc în domeniul sedimentar sau metamorfic, energia de activare variază între limitele 10÷20 kcal / mol. Reducerea energiilor de activare în cazurile menţionate este atribuită efectelor catalitice manifestate de suprafeţele mineralelor (*R.A.Berner, 1978; 1981; R.A.Berner et al., 1985; W.Stumm şi G.Furrer, 1987; A.Blumm şi A.C.Lasaga, 1988; A.F.White şi M.L.Peterson, 1990; W.H.Casey, 1994*).

I.5. Aproximaţii

În modelarea proceselor geochimice, legile termodinamice şi cinetice se aplică în forme aproximative dependente de complexitatea procesului, datele existente despre acel proces şi scopul urmărit. Practic nu se poate aplica un algoritm general de modelare, valabil oricărui tip de proces sau sistem geochimic. Analiza şi interpretarea dinamicii sistemelor geochimice se realizează în baza unor aproximaţii impuse de particularităţile fizico-chimice şi geologice ale fiecărui sistem în parte. Caracterizarea univocă a unui „sistem geochimic" necesită cunoaşterea riguroasă a parametrilor care îl caracterizează, iar în practică alegerea parametrilor şi funcţiilor de stare pentru sistemele geochimice este mai dificil de realizat. În consecinţă, discuţiile referitoare la dinamica şi stabilitatea acestor sisteme se realizează în raport cu factorii fizico-chimici mai bine cunoscuţi şi care sunt mai uşor accesibili determinărilor experimentale directe, considerate ca fiind cele mai adecvate pentru a descrie univoc şi riguros starea unui sistem geochimic dat (*R.A.Berner, 1980; P.V.Rady, 1996; C.I. Steefel şi K.T.B.MacQuarrie, 1996; W.J.Weber Jr., 2001*).

În principiu, modelarea – urmărind reproducerea la nivel teoretic a unor procese geochimice, evidenţierea mecanismelor specifice de evoluţie şi a legilor fizico-chimice care guvernează dinamica proceselor elementare şi globale – presupune două componente de bază: (**1**) descrierea fenomenologică (fizico-chimică, mineralogică, petrografică şi geologică); (**2**) aproximarea procesului printr-un model matematic adecvat (*figura I.4*).

Modelarea şi simularea proceselor geochimice a progresat şi s-a extins ca arie de aplicabilitate la fenomene extrem de variate, înglobând o sumă de metode teoretice şi experimentale extrem de utile pentru cercetările geochimice. Practic, pentru orice proces sau sistem poate fi formulat un model teoretic, problema este reductibilă însă la două aspecte esenţiale: (**1**) nivelul de aproximaţie realizat; (**2**) aplicabilitatea în studiul proceselor reale. În practică, atât la nivel teoretic, cât şi la nivel experimental, se utilizează formule sau soluţii de compromis, sub argumentul că particularităţile unui anumit proces sau fenomen

impun anumite restricţii şi aproximaţii (*C.Bethke, 1996; C.R.A.Catlow, 2003*). Un lucru este însă esenţial în această problemă, indiferent de nivelul la care se realizează aproximarea, concordanţa dintre rezultatele modelării şi dinamica reală a procesului modelat trebuie să fie cel puţin de nivel satisfăcător. În plus, modelarea trebuie să ofere şi rezultate reproductibile şi precise.

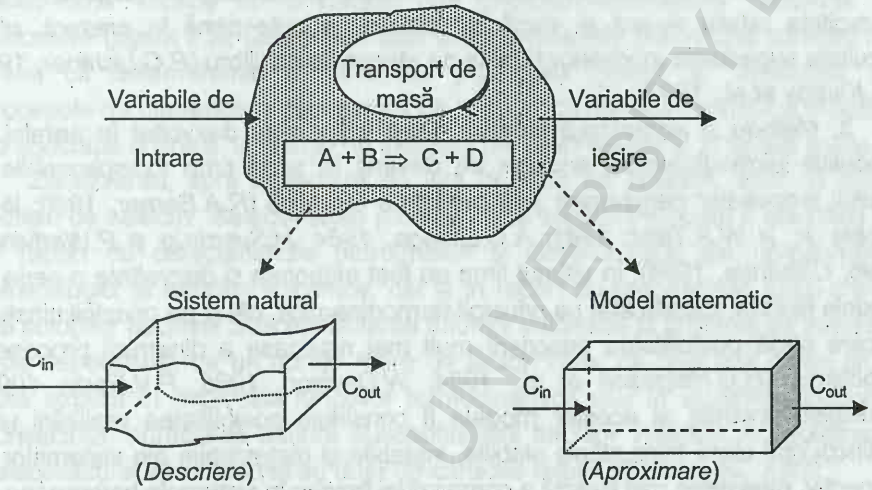


Figura I.4. Strategia generală de modelare a proceselor şi sistemelor geochimice (adaptare după *W.J.Webere Jr., 2001*).

În literatura de specialitate sunt descrise un număr însemnat de modele şi aproximaţii de lucru aplicabile diferitelor procese geochimice, care permit obţinerea unor rezultate satisfăcătoare. La câteva dintre modelele frecvent utilizate şi mai importante din punct de vedere practic şi teoretic vom face şi noi câteva referiri în acest paragraf.

1. *Metodele şi aproximaţiile care au la bază conceptul de echilibru chimic.* Sunt cele mai frecvente şi sunt aplicate în diverse variante, atât la sistemele şi procesele simple (elementare) cât şi la cele complexe, mono- sau multicomponente, omogene sau heterogene, închise sau deschise etc. (*D.S. Korjinskii, 1959; R.M. Garrels şi M.E.Thompson, 1962; R.M.Garrels şi C.L.Christ, 1965; J.B.Thompson Jr., 1970; 1982; S.K.Saxena, 1973; H.J.Greenwood, 1977; D.K.Nordstrom şi J.L.Munoz, 1985; G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993*). În legătură cu conceptul de „stare de echilibru", în cazul sistemelor geochimice trebuie făcute o serie de precizări suplimentare. Dintre variantele bazate pe conceptul de echilibru chimic curent aplicat în ultima perioadă, se remarcă metoda „minimalizării entalpiei libere Gibbs" (*R.M.Garrels, 1987; D.A.Kulik, 2002*) şi metoda echilibrelor forţate (*V.L.Tauson şi V.L.Akimov, 1997*). Avantajele

acestor metode constau în operativitatea de lucru pentru factorii care determină „echilibrul actual" în sistemele reale, spre deosebire de metodele clasice care utilizează în analiză pentru descrierea stării de echilibru o serie de postulate care nu totdeauna sunt adecvate la complexitatea sistemelor şi proceselor geochimice.

2. *Metode şi aproximaţii bazate pe conceptul de stare staţionară.* Au fost dezvoltate relativ recent şi, după rezultatele obţinute până în prezent, oferă rezultate superioare modelelor bazate pe starea de echilibru (*P.C.Lichtner, 1988; I.K.Karpov et al., 1997*).

3. *Metode şi aproximaţii cinetice.* Deşi iniţial s-au dezvoltat în paralel cu modelele termodinamice, acestea au devenit în scurt timp indispensabile în studiul proceselor geochimice prin modelare teoretică (*R.A.Berner, 1980; W.E. Dibble Jr. şi W.A.Tiller, 1981; A.C.Lasaga, 1984; H.Sverdrup şi P.Warfvinge, 1996; C.Bethke, 1996*). În ultimul timp au fost elaborate şi dezvoltate o serie de modele hidride, bazate atât pe principii termodinamice, cât şi pe principii cinetice, şi care oferă posibilitatea descrierii mult mai riguroase a dinamicii proceselor geochimie (*H.C.Helgeson et al., 1984; W.Davison, 1985; P.V.Rady, 1996*). Principalul avantaj al acestor modele îl constituie posibilitatea realizării unei distincţii mai clare între stările stabilie, instabile şi metastabile ale sistemelor şi, respectiv, evaluarea mai exactă a compoziţiei fazelor în sistemele heterogene.

La elaborarea modelului policiclic oscilant în sistem geoautoclavă, noi am avut în vedere modelele hibride şi în special aproximaţiile bazate pe ipoteza transportului reactiv şi a cuplajului dintre procesele fizico-chimice în sisteme multifazice-multicomponente (*P.Ortoleva et al., 1987; C.I.Steefel şi K.T.B. MacQuarie, 1995; D.L.Suarez şi J.Šimůnek, 1995*).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II
EVALUAREA SUSCEPTIBILITĂŢII STICLELOR VULCANICE LA PROCESE DE ZEOLITIZARE DIN DATE TERMOCHIMICE

Procesele de zeolitizare sunt procese geochimice complexe ale căror mecanisme implică un ansamblu de „procese elementare" sincrone sau succesive (*figura I.3*). Datele teoretice şi experimentale acumulate converg spre ideea că determinante în dinamica procesului global de zeolitizare sunt procesele de diferenţiere geochimică de la interfaţa mineral / soluţie şi procesele de speciaţie chimică în soluţie, la interfaţa mineral / soluţie şi în fazele solide.

Zeolitizarea, spre deosebire de alte procese de alterare, este un proces extrem de selectiv. Selectivitatea procesului de zeolitizare poate fi discutată atât în raport cu caracteristicile petrografice şi fizico-chimice ale componenţilor mineralogici ai tufurilor vulcanice, cât şi în raport cu proprietăţile fizico-chimice ale soluţiilor apoase. Susceptibilitatea tufurilor vulcanice la procese de zeolitizare este dependentă de un număr mare de factori care, de cele mai multe ori, nu apar explicit în expresiile funcţiilor termodinamice sau în ecuaţiile cinetice. În consecinţă, aprecierile asupra susceptibilităţii tufurilor vulanice la zeolitizare şi selectivităţii acestui proces au doar un caracter relativ (*D.Bulgariu, 2002*).

II.1. Metodologia de lucru

Principalul substrat mineral implicat în procesele de alterare a tufurilor vulcanice vitroclastice este sticla vulcanică. Susceptibilitatea la zeolitizare a sticlelor vulcanice poate fi analizată din mai multe puncte de vedere, în funcţie de scopul urmărit şi de accepţiunile adoptate de diferiţi cercetători pe marginea acestui termen. Plecând de la premiza că totalitatea factorilor care pot influenţa susceptibilitatea sticlelor vulcanice la procese de alterare (halmirolitice-diagenetice şi supergene) îşi găsesc expresia, într-o formă sau alta, în valorile parametrilor termodinamici ai sticlelor vulcanice, noi am abordat problema susceptibilităţii sticlelor vulcanice la zeolitizare sub două aspecte (*D.Bulgariu et al., 1996; D.Bulgariu, 2002*).:

(1) în raport cu valorile funcţiilor termodinamice de formare a acestora (entalpie, entalpie liberă Gibbs şi entropie);

(2) în raport cu reacţiile posibile de formare a zeoliţilor din sticlele vulcanice

Pentru studiu am avut în vedere trei tipuri de sticle vulcanice: riolitică, andezitică şi bazaltică - compoziţiile chimice sunt prezentate în *tabelul II.1*.

Calculul funcţiilor termodinamice de formare pentru sticlele vulcanice s-a realizat prin două metode:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(a) *Metoda 1* (*P.Baltă şi E.Baltă, 1971; D.Becherescu et al., 1983; R.L. Lange şi I.S.E. Carmichael, 1990*); a fost utilizată ecuaţia:

$$(\triangle^f Y^o)_{SV} = \sum_i \left[n_i \left(Y^{o,f}_{MO_i} \right) \right] \qquad \text{(II.1)}$$

în care: $(\triangle^f Y^o)_{SV}$ – funcţia termodinamică de formare a sticlei vulcanice (entalpie, entropie, entalpie liberă, capacitate calorică); n_i – număr de moli; $(Y^{o,f}_{MO,i})$ – funcţia termodinamică de formare a oxidului MO_i;

(b) *Metoda 2* (*I.G.Murgulescu şi R.Vâlcu, 1982; M.E.Hochella Jr. şi A.F. White, 1990; R.Vâlcu, 1994*); au fost utilizate următoarele relaţii:

$$(\triangle^f H^o_T)_{SV} = (\triangle^f H^o_{298})_{SV} + \int_{To}^{T} C^o_p(T) \, . \, dT \qquad \text{(II.2-a)}$$

$$(\triangle^f G_T)_{SV} = (\triangle^f G^o)_{SV} - \int_{To}^{T} S^{o,f}(T) \, . \, dT \qquad \text{(II.2-b)}$$

$$S^{o,f}(T) = S^{o,f}(T_o) + \int_{To}^{T} C^o{}_p(T).T^{-1}.dT \qquad \text{(II.2-c)}$$

Compoziţia chimică a sticlelor vulcanice şi valorile funcţiilor termodinamice standard de formare a oxizilor au fost preluate din literatura de specialitate (*R.A. Robie et al., 1978; B.S.Hemingway et al., 1982; R.L.Lange şi I.S.E.Carmichael, 1990*).

Tabelul II.1. Compoziţiile chimice ale sticlelor vulcanice utilizate.

Oxizi	Sticlă riolitică		Sticlă andezitică		Sticlă bazaltică		Masa formulară[a]
	%	Moli[b]	%	Moli[b]	%	Moli[b]	
SiO_2	71,83	1,1821	57,07	0,9498	52,48	0,8734	68,085
Al_2O_3	8,03	$7,8754.10^{-2}$	16,91	0,1658	16,53	0,1621	101,962
TiO_2	0,28	$3,5044.10^{-3}$	0,74	$9,2616.10^{-3}$	0,80	$1,0012.10^{-2}$	79,899
Fe_2O_3	7,29	$4,5650.10^{-2}$	4,94	$3,0934.10^{-2}$	1,26	$7,8901.10^{-3}$	159,692
FeO	1,58	$2,1991.10^{-2}$	2,11	$2,9368.10^{-2}$	5,27	$7,3351.10^{-2}$	71,846
MgO	0,18	$4,4660.10^{-3}$	5,87	0,1456	7,96	0,1974	40,304
CaO	0,52	$9,2726.10^{-3}$	7,42	0,1323	8,31	0,1481	56,079
Na_2O	6,08	$9,8090.10^{-2}$	3,63	$5,8568.10^{-2}$	4,03	$6,5022.10^{-2}$	61,797
K_2O	3,81	$4,0448.10^{-2}$	0,95	$1,0085.10^{-2}$	1,02	$1,0828.10^{-2}$	94,195
Suma	-	1,4842	-	1,5317	-	1,5481	-

[a]După *R.A.Robie et al.,1978*; [b]Valori calculate.

Pentru evaluarea capacităţilor calorice (C^o_p) a sticlelor vulcanice s-au utilizat aceleaşi date termodinamice şi de compoziţie şi următoarea ecuaţie generală (*Stebbins et al., 1984* – după *R.L.Lange şi I.S.E.Carmichael, 1990*):

$$C^o_p(T) = \sum_i a_i.X_i + \sum_i b_i.X_i.T - \sum_i c_i.X_i.T^{-1} \; ; \; J / mol.K \qquad \text{(II.3)}$$

în care: X_i – procente oxid MO_i în compoziţia sticlei vulcanice; a_i, b_i, c_i – coeficienţi numerici (*tabelul II.2*). Cu relaţia (II.1) şi datele numerice din *tabelele II.1; 2* am obţinut următoarele relaţii explicite pentru calculul valorilor capacităţilor calorice ale sticlelor vulcanice în intervalul de temperatură 400÷1000 K:

(**a**) *sticlă vulcanică riolitică*:

$C^o_p(T) = 6807,7139 + 180,6253.10^{-2}.T - 2120,3636.10^5.T^{-2}$; J/mol.K (II.4-a)

(**b**) *sticlă vulcanică andezitică*:

$C^o_p(T) = 6622,1268 + 210,0571.10^{-2}.T - 1897,5783.10^5.T^{-2}$; J/mol.K (II.4-b)

(**c**) *sticlă vulcanică bazaltică*:

$C^o_p(T) = 6342,2537 + 186,4505.10^{-2}.T - 1856,1838.10^5.T^{-2}$; J/mol.K (II.4-c)

Pentru intervalul de temperatură 298,15÷400 K, valorile capacităţilor calorice au fost obţinute prin extrapolarea datelor calculate cu relaţiile (II.3). Cu valorile $C^o_p(T)$ astfel determinate şi relaţiile (II.2) au fost calculate valorile funcţiilor termodinamice S^o_f; $\triangle^f H^o$; $\triangle^f G^o$ prin a doua metodă.

Prin ambele metode, valorile funcţiilor termodinamice S^o_f; $\triangle^f H^o$; $\triangle^f G^o$ concordă satisfăcător (*tabelele V.3;4;5*). Rezultatele obţinute au fost comparate cu datele existente în literatură pentru diferite tipuri de sticle vulcanice şi sisteme vitroase artificiale (*W.A.Weyl et al., 1966; R.L.Lange şi I.S.E.Carmichael, 1990; C.Poinssot et al., 1996; P.M.Dove, 1999; C.Guy et al., 1999; E.H.Oelkers şi S.R. Gislason, 2001; A.Stefánsson şi S.R.Gislason, 2001; E.H.Oelkers, 2001*).

Tabelul II.2. Valorile coeficienţilor utilizaţi la calculul capacităţilor calorice ale sticlelor vulcanice în domeniul de temperatură 298,15÷1000 K (*R.L.Lange şi I.S.E.Carmichael, 1990*, după *Stebbins et al., 1984*)

Coeficienţi / Oxizi	a_i	$b_i . 10^2$	$c_i . 10^{-5}$
SiO_2	66,354	0,7797	-28,0030
Al_2O_3	91,404	4,4940	4,4700
TiO_2	33,851	6,4572	-21,4650
Fe_2O_3	58,714	11,3841	19,915
FeO	40,949	2,9349	-7,6986
MgO	32,244	2,7288	1,7549
CaO	46,677	0,3565	-1,9322
Na_2O	69,067	1,8603	2,9101
K_2O	107,194	-3,2194	-28,9290

II.2. Rezultate. Discuţii

În condiţii standard, entalpiile şi entalpiile libere standard de formare, $\triangle^f H^o$ şi $\triangle^f G^o$ (*tabelele V.3;4*) variază în ordinea:

sticlă vulcanică riolitică > sticlă vulcanică bazaltică > sticlă vulcanică andezitică

iar entropiile standard de formare variază în ordinea:

sticlă vulcanică riolitică > sticlă vulcanică andezitică ≅ sticlă vulcanică bazaltică

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.3. Valorilor funcţiilor termodinamice de formare pentru sticlele vulcanice.

Sticlă vulcanică	C^{o}_{p}, J/mol.K	$S^{o,f}$; J/mol.K	$\triangle^{f}H^{o}$; kj/mol	$\triangle^{f}G^{o}$; kj/mol
Riolitică	4958,2357	70,8643	-1317,5605	-1235,8013
Andezitică	5111,2339	68,5595	-1380,9416	-1298,9763
Bazaltică	4807,6275	68,3795	-1343,0560	-1264,0607

Datele reprezintă media valorilor obţinute prin cele două procedee de calcul.

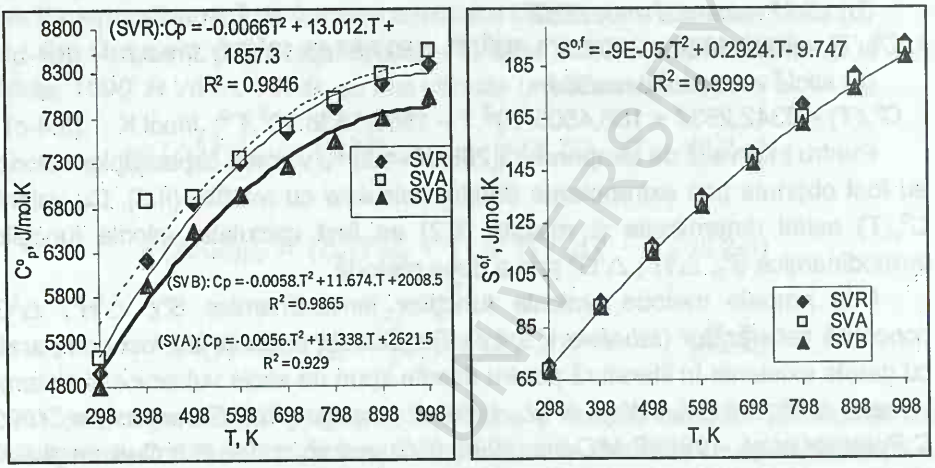


Figura II.1. Variaţia capacităţii calorice şi ale entropiei standard de formare în funcţie de temperatură pentru sticlele vulcanice. *Notaţii*: (SVA) sticlă vulcanică andezitică; (SVR) sticlă vulcanică riolitică; (SVB) sticlă vulcanică andezit-bazaltică.

Variaţiile $\triangle^{f}H^{o} = f(T)$ sunt neliniare (*figura V.6*), remarcându-se pe curbele corespunzătoare ale celor trei sticle vulcanice două inflexiuni: prima inflexiune la cca 400 K reprezentând un minim al funcţiei $\triangle^{f}H^{o}$ şi a doua inflexiune la cca 900 K reprezentând un maxim al funcţei $\triangle^{f}H^{o}$. Variaţiile $\triangle^{f}G^{o} = f(T)$ sunt liniare (*figura II.2*), pantele celor trei drepte fiind sensibil apropiate: cca 0,3 Kj / mol. Variaţiile $C^{o}_{p} = f(T)$ şi $S^{o,f} = f(T)$ au caracter neliniar şi aliura specifică pentru substanţele solide (*figura II.1*).

Diferenţele dintre valorile funcţiilor termodinamice de formare pentru cele trei tipuri de sticle vulcanice (*tabelul II.5*) sunt relativ mici, remarcându-se faptul că, după valorile entropiilor standard de formare, sticlele vulcanice andezitice şi bazaltice au un grad de ordonare mai ridicat decât sticlele riolitice şi sensibil apropiate între ele. Comparativ cu alte sticle de compoziţie mai simplă, valorile obţinute de noi sunt mai mici în cazul entropiilor de formare şi mai mari în cazul entalpiilor şi entalpiilor libere de formare (*tabelul II.6*).

Caracterul acid (un conţinut mai mare de SiO_2) al unei sticle vulcanice constituie probabil o condiţie necesară pentru o susceptibilitate ridicată la

zeolitizare, însă nu şi suficientă. Un argument în favoarea acestei observaţii îl constituie valorile entalpiilor libere de formare determinate. Astfel, deşi sticla andezitică are un conţinut de SiO_2 mai mare decât sticla bazaltică, aceasta are o entalpie liberă de formare mai mică (cu 34,9156 kj / mol). Conform acestor date ar urma ca sticla andezitică să aibă o susceptibilitate la alterare mai mică decât cea bazaltică, observaţie care nu concordă cu rezultatele unor studii mineralogico-petrografice (*C.Guy et al., 1999; T.Esaki şi K.Jing, 1999; P.Guan et al., 2001*). Pe de altă parte, valorile apropiate ale entropiilor de formare pentru sticlele vulcanice andezitice şi cele bazaltice şi corelaţiile dintre $\triangle^{f}G^{o}$ şi $S^{o,f}$ (*figura II.3*) nu indică diferenţe structurale majore între acestea.

Tabelul II.4. Valorile funcţiilor termodinamice de formare pentru trei tipuri de sticle vulcanice, în intervalul de temperatură 298,15÷1000 K.

T [K]	C^{o}_{p}; J/mol.K	$S^{o,f}$; J/mol.K	$\triangle^{f}H^{o}$; kj/mol	$\triangle^{f}G^{o}$; kj/mol
STICLĂ VULCANICĂ RIOLITICĂ				
298,15	4958,2357	70,8643	-1317,5605	-1235,8013
400	6204,9878	95,1993	-1318,3616	-1207,7540
500	6862,6847	116,1733	-1317,8497	-1180,2464
600	7302,4206	134,8061	-1316,7335	-1152,8206
700	7639,3248	151,6195	-1315,1899	-1125,6187
800	7921,3034	169,6633	-1313,2350	-1099,8376
900	8171,4760	181,2518	-1311,0290	-1073,0613
1000	8401,9305	193,3226	1311,3900	-1046,3755
STICLĂ VULANICĂ ANDEZITICĂ				
298,15	5111,2339	68,5595	-1380,9416	-1298,9763
400	6876,3688	93,1675	-1381,3956	-1270,8997
500	6913,3809	114,3374	-1380,8175	-1243,3374
600	7355,3221	133,0340	-1379,9924	-1216,0992
700	7705,2307	149,8106	-1378,6566	-1188,8873
800	8005,9921	165,1367	-1377,2075	-1164,4307
900	8278,2897	179,1595	-1375,4428	-1137,4660
1000	8532,9395	191,2172	-1379,2910	-1110,3067
STICLĂ VULCANICĂ BAZALTICĂ				
298,15	4807,6275	68,3795	-1343,0560	-1264,0607
400	5927,9408	92,6679	-1343,5209	-1236,9996
500	6532,0326	113,4557	-1342,9546	-1210,4288
600	6945,3089	131,7810	-1341,9975	-1183,8524
700	7268,5600	148,1875	-1340,7436	-1157,7695
800	7543,7361	163,1262	-1339,2928	-1134,1039
900	7791,0695	176,7733	-1337,6838	-1108,0896
1000	8021,1403	188,5300	-1342,0439	-1081,8313

Datele reprezintă media valorilor obţinute prin aplicarea a două procedee de calcul.

Ţinând cont de principalele mecanisme de alterare a sticlelor vulcanice (*A.C. Lasaga, 1984; M.F.Hochela Jr. şi A.F.White, 1990; E.H.Oelkers, 2001; A. Stefánsson şi S.R.Gislason, 2001; E.H.Oelkers şi S.R.Gislason, 2001*) noi

suntem de părere că, pentru aprecierea susceptibilităţii sticlelor vulcanice la zeolitizare, alături de conţinutul de SiO_2 al acestora, trebuie să se ia în considerare şi conţinuturile de A_2O_3, FeO şi Fe_2O_3.

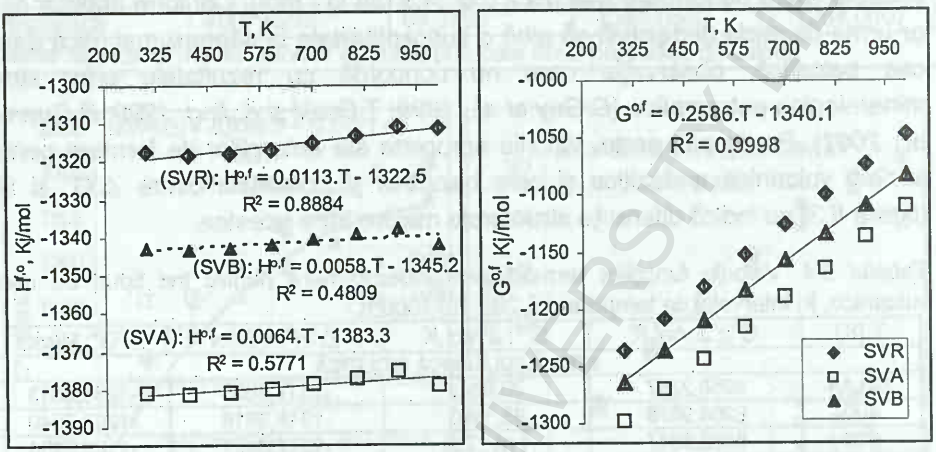


Figura II.2. Variaţiile entalpiilor şi ale entalpiilor libere standard de formare în funcţie de temperatură pentru sticlele vulcanice. Notaţii – v. *figura II.1.*

Prin conţinuturile şi modul de legare în structurile vitroase, aluminiul şi fierul influenţează direct atât valorile potenţialelor termodinamice de formare, cât şi profilul energetic al sticlelor vulcanice, prin generarea unor centri reactivi în structura fazelor vitroase care vor constitui centrele de atac chimic al soluţiilor apoase în procesele de alterare şi / sau centrii activi în procesele de devitrificare a sticlelor vulcanice. Luând în considerare şi semnificaţiile fizico-chimice ale corelaţiilor negative dintre SiO_2-Al_2O_3, respectiv SiO_2-(FeO+Fe_2O_3), evidenţiate la alterarea sticlelor vulcanice (*N.Pop et al., 1991; L.Ghergari et al., 1991; C.Guy et al., 1999; T.Esaki şi K.Jing, 1999; P.Guan et al., 2001*), atunci susceptibilitatea cea mai mare la zeolitizare par să o aibă sticlele vulcanice cu aciditate intermediară (andezitice, trahitice), observaţie care concordă satisfăcător atât cu rezultatele studiilor mineralogico-petrografice (*I.Mârza et al., 1991; M. de'Gennaro şi M.Adabbo, 1993; R.A.Sheppard şi G.J.Simandl, 1999; M. de'Gennaro et al., 2000; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001*), cât şi cu concluziile formulate de noi în *capitolul IV* din *volumul I* al lucrării.

În accepţiunile actuale, sticlele vulcanice sunt considerate „corpuri policristaline" formate din „cristalite" foarte mici (probabil provenite din faze diferite) care coexistă (*P.Baltă şi E.Baltă, 1971; D.Giuşcă, 1974; I.Petreuş, 1977; D.Rădulescu, 1981*). Literatura de specialitate consemenază un număr relativ mare de definiţii pentru noţiunea de „sticlă" şi în particular pentru noţiunea de

„sticlă vulcanică" (*J.Zarzycki, 1960; W.A.Weyl, 1962; O.V.Mazurin, 1968; P.Baltă şi E.Baltă, 1971; D.Becherescu et al., 1983; S.Solacolu şi F.Paul, 1984; R.L. Lange şi I.S.E. Carmichael, 1990*). Majoritatea definiţiilor scot în evidenţă un fapt general valabil: starea de „sticlă" reprezintă o stare de lichid subrăcit, având o simetrie locală, stabilitate şi rigiditate. Atât caracteristicile termodinamice şi mecanismele specifice de reacţie ale sticlelor vulcanice în procesele de alterare, cât şi existenţa la nivelul structurii acestora a unor centri cu ordonare locală, presupun ca necesară considerarea, la aprecierea susceptibilităţii sticlelor vulcanice la zeolitizare a principalilor factori care pot modifica reactivitatea chimică a acestora.

Tabelul II.5. Diferenţele dintre valorilor funcţiilor termodinamice de formare pentru sticlele vulcanice studiate.

Diferenţa	$\Delta(C^{o}_{p})$; J/mol.K	$\Delta(S^{o,f})$;J/mol.K	$\Delta(\Delta^{f}H^{o})$; Kj/mol	$\Delta(\Delta^{f}G^{o})$; Kj/mol
(SVR)-(SVA)	-152,9980	2,3048	73,3811	63,1750
(SVR)-(SVB)	150,6118	2,4848	25,4955	28,9156
(SVA)-(SVB)	301,6064	0,1800	-37,8856	-349156

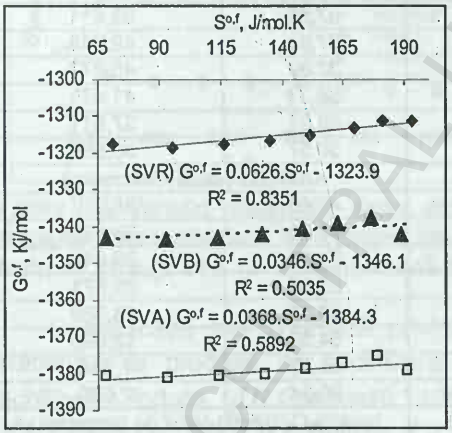


Figura II.3. Corelaţiile dintre entropia standard de formare şi entalpia liberă standard de formare pentru sticlele vulcanice. *Notaţii* – v. figura II.1.

Valorile entropiilor obţinute de noi indică diferenţe de ordonare nesemnificative pentru cele trei tipuri de sticle vulcanice. Urmărind diferenţele entropiilor şi entalpiilor libere de formare dintre fazele vitroase de compoziţii mai simple ($CaAl_2Si_2O_8$; $NaAl_2Si_2O_8$; $KAl_2Si_2O_8$; după *R.A.Robie et al., 1978*) şi formele cristaline corespunzătoare (*tabelul II.6; figura II.4*), se poate constata că acestea sunt mai mici în raport cu formele cristaline de simetrie mai scăzută. Diferenţele dintre entalpiile libere şi entropiile de formare sunt rezultatul contribuţiei a doi termeni: unul care corespunde fenomenului de amestecare şi altul datorat configuraţiei de structură (*P.Baltă şi E.Baltă, 1971)*:

$$\triangle^{f}S^{o} = (S^{o}_{f})_{sticlă} - (S^{o}_{f})_{cristal} = S^{o}_{c}(T) + S^{o}_{am} \quad (II.5)$$

$$\triangle^{f}G^{o} = (\triangle^{f}G^{o})_{sticlă} - (\triangle^{f}G^{o})_{cristal} = \triangle^{cfg}G^{o}(T) + \triangle^{am}G^{o}(T) \quad (II.6)$$

Măsura reală a susceptibilităţii sticlelor vulcanice la procesele de alterare este dată de entalpia liberă de configuraţie şi entropia liberă de configuraţie. Literatura de specialitate oferă însă foarte puţine date referitoare la această problemă. Un model indirect şi aproximativ de evaluare a parametrilor configuraţionali are la bază observaţia că, în produsele principale ale alterării sticlelor vulcanice din tufurile vulcanice, predomină mineralele cu „simetrii inferioare": montmorillonit, halloysit – monoclinice, clorite – monoclinice / triclinice, clinoptilolit, heulandit, phillipsit – monoclinice etc.

Tabelul II.6. Diferenţele entropiilor şi entalpiilor libere de formare a formelor vitroase şi formelor cristaline ale unor „sticle" de curţ şi ale unor sticle „feldspatice".

T; K	$S^{o,f}_{sticlă} - S^{o,f}_{cristal}$; J/mol.K	$\triangle^{f}G^{o}_{sticlă} - \triangle^{f}G^{o}_{cristal}$; Kj/mol	$S^{o,f}_{sticlă} - S^{o,f}_{cristal}$; J/mol.K	$\triangle G^{o}_{sticlă} - \triangle^{f}G^{o}_{cristal}$; Kj/mol
	SiO_2: (sticlă)-(cuarţ)		$NaAlSi_3O_8$: (sticlă)-(ortoză)	
298	5,94	5,729	38,00	60,430
400	5,10	5,180	37,74	56,576
500	5,18	4,670	37,58	52,811
600	5,16	4,156	37,63	49,049
700	4,87	3,653	37,89	45,277
800	4,30	3,187	38,33	41,471
900	3,56	2,796	38,91	37,611
1000	3,65	2,438	39,57	33,689
T; K	$KAlSi_3O_8$: (sticlă)-(sanidină)		$KAlSi_3O_8$: (sticlă)-(microclin)	
298	28,70	36,263	47,40	38,817
400	30,09	33,080	49,51	33,692
500	31,16	30,203	51,10	28,845
600	32,05	27,040	52,35	23,671
700	32,80	23,792	53,37	18,380
800	33,40	20,484	54,20	12,995
900	33,88	17,108	54,85	7,545
1000	34,21	13,715	55,34	2,039
T; K	$NaAlSi_3O_8$:(sticlă)-(albit de temperatură ridicată)		$NaAlSi_3O_8$:(sticlă)-(albit de temperatură joasă)	
298	25,5	41,177	44,50	46,392
400	27,18	38,488	46,09	41,774
500	29,0	35,702	47,63	37,092
600	29,85	32,772	48,99	32,260
700	30,84	29,740	50,15	27,298
800	31,74	26,611	51,17	21,902
900	32,68	23,388	52,18	17,058
1000	33,76	20,072	53,27	11,799

Valori calculate după datele lui *R.A.Robie et al.,1978.* Notaţii: $S^{o,f}_{sticlă}$ – entropia standard de formare a formei vitroase; $S^{o,f}_{cristal}$ – entropia standard de formare a formei cristaline; $\triangle^{f}G^{o}_{sticlă}$; $\triangle^{f}G^{o}_{cristal}$ – entalpia liberă standard de formare a formei vitroase, respectiv a formei cristaline.

Coroborând aceste observaţii cu datele prezentate în *capitolul IV* din *volumul I*, rezultă că alterarea sticlelor vulcanice acide (riolitice, dacitice) conduce la formarea unor minerale cu simetrii mai ridicate decât ale mineralelor formate prin alterarea sticelor vulcanice intermediare (andezitice) sau bazice (bazaltice). Observaţia poate fi argumentată atât de caracteristicile paragenezelor zeolitice descrise în tufurile vulcanice din România, cât şi de valorile funcţiilor termodinamice de formare a mineralelor din aceste parageneze, însă este necesară multă prudenţă în generalizarea acestei observaţii.

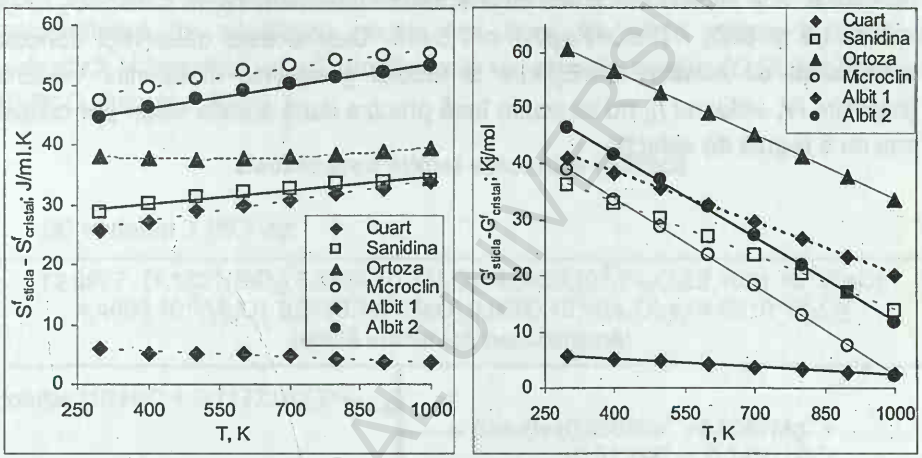


Figura II.4. Variaţia diferenţelor dintre entalpiile libere standard de formare, respectiv entalpiile libere standard de formare, ale fazelor vitroase şi cristaline pentru cuarţ şi feldspaţi. Notaţii: albit 1 – de temperatură ridicată; albit 2 – de temperatură scăzută.

O explicaţie mai riguroasă privind susceptiblitatea diferenţiată a sticlelor vulcanice la procese de zeolitizare se poate formula pe baza principiilor echilibelor forţate (*J.R.Goldsmith, 1967; H.S.Helgeson, 1968; N.G.Stenina şi A.N.Distanova, 1991; V.L.Tauson şi V.V.Akimov, 1991; 1993; 1997*). Premiza de bază a acestei teorii o constituie tendinţa mineralelor cu structuri imperfecte (cu defecte de structura sau superficiale) de a trece în forme cu structuri ordonate, tendinţă care, în medii naturale, este potenţată de capacitatea mineralelor cu structuri imperfecte şi dezordonate de a se stabiliza prin antrenarea în diferite tipuri de interacţiuni. În cazul sticlelor vulcanice, imperfecţiunile de structură şi dezordinea generală sau locală a structurii constituie factorul de iniţiere a proceselor de alterare, iar reactivitatea superficială a granulelor de sticlă vulcanică constituie factorul de control al acestor procese (*D.Bulgariu et al., 1996; 1998*). Judecând după variaţia reactivităţii acido-bazice a grupelor HO-

BCU CLUJ-CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

superficiale (≡Si-OH < =Al-OH < =Fe-OH), este de aşteptat ca reactivitatea sticlelor vulcanice să crească odată cu creşterea densităţii acestor grupe funcţionale, respectiv odată cu creşterea conţinutului de fier şi aluminiu din compoziţia sticlelor vulcanice (*D.W.Furstenau, 1970; J.A.Davis şi J.O.Leckie, 1978; S.M.Wiederhorn şi E.R.Fuller Jr., 1989*).

Ţinând cont atât de datele existente în literatura de specialitate, cât şi de rezultatele studiilor noastre, deocamdată se poate afirma că susceptibilitatea cea mai mare la procese de alterare (evaluată exclusiv pe criterii termodinamice) pare să o aibă sticlele vulcanice cu o aciditate intermediară, în care SiO_2 / Al_2O_3 = 2,5÷3,5 şi SiO_2 / ($FeO+Fe_2O_3$) = 7,5÷14. Deşi aceste observaţii concordă satisfăcător cu rezultatele obţinute la studiul geochimic al tufurilor vulcanice (*capitolul IV, volumul I*), nu se poate însă preciza dacă aceste valori pot constitui sau nu o regulă de selecţie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

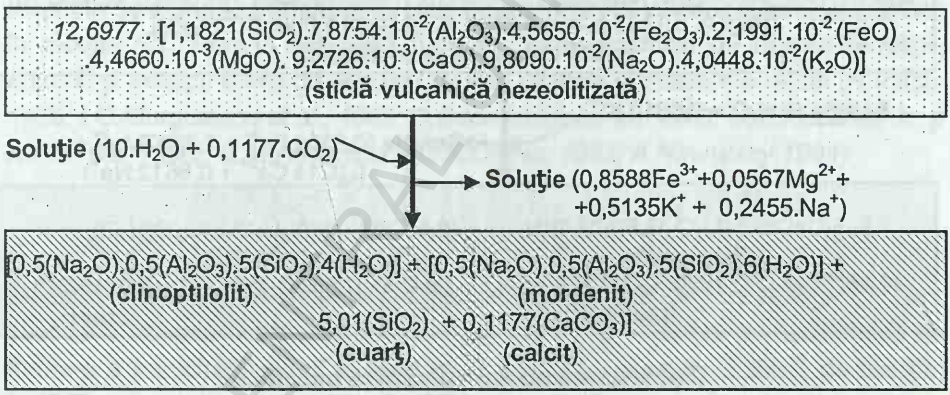
III
ZEOLITIZAREA STICLELOR VULCANICE

III.1. Metodologia de lucru

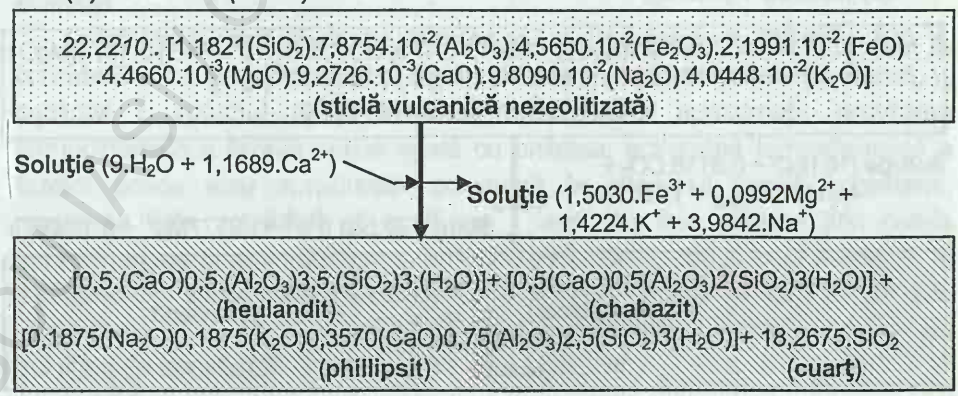
Susceptibilitatea la zeolitizare a sticlelor vulcanice nu poate fi apreciată în mod riguros numai pe baza datelor chimice şi termodinamice izolat de contextul în care se realizează procesul de zeolitizare. Plecând de la modelul propus de *R.A.Sheppard şi colab.* (1968; 1970; 1973; 1991; 1993; 1999; 2001), în variantele modificate de *L.Matei et al.* (1987) şi *L.Ghergari et al.* (1991) pentru cazul tufurilor vulcanice din România (*capitolul II, volumul I*), noi am studiat probabilitatea de zeolitizare pentru trei tipuri de sticle vulcanice (riolitică, andezitică şi bazaltică) după următoarele scheme de reacţie (*D.Bulgariu et al., 1996; D.Bulgariu, 2002*):

Zeolitizarea sticlei vulcanice riolitice

(a) *varianta 1 (III.1-a)*:



(b) *varianta 2 (III.1-b)*:



BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Zeolitizarea sticlei vulcanice andezitice:

(a) *varianta 1 (III.2-a):*

6,0313 . [0,9498(SiO_2).0,1658(Al_2O_3).3,0934.10^{-2}(Fe_2O_3).2,9362.10^{-2} (FeO).0,1456(MgO). 0,1323(CaO) .5,8568.10^{-2}(Na_2O).1,0085.10^{-2}(K_2O)]
(sticlă vulcanică nezeolitizată)

Soluţie (10.H_2O + 0,7979.CO_2 + 4,2714$SiO_{2(aq)}$+ 1,2935Na^+) → **Soluţie**(0,3636.Fe^{3+}+0,8781Mg^{2+}+ 0,0608.K^+)

[0,5(Na_2O).0,5(Al_2O_3).5(SiO_2).4(H_2O)]+ [0,5(Na_2O).0,5(Al_2O_3).5(SiO_2).6(H_2O)]
(clinoptilolit) **(mordenit)**
+ 0,1177($CaCO_3$)]
(calcit)

(b) *varianta 2 (III.2-b):*

6,0313 . [0,9498(SiO_2).0,1658(Al_2O_3).3,093410^{-2}(Fe_2O_3).2,9362.10^{-2} (FeO) .0,1456.10^{-3}(MgO). 0,1323.(CaO).5,8568.10^{-2}(Na_2O).1,0085.10^{-2}(K_2O)]
(sticlă vulcanică nezeolitizată)

Soluţie (9.H_2O + 0,0810.K^{2+}) → **Soluţie** (0,6364.Fe^{3+} + 1,5367Mg^{2+} + 0,0214 Ca^{2+} + 0,8612.Na^+)

[0,5(CaO)0,5(Al_2O_3)3,5(SiO_2)3(H_2O)] + [0,5(CaO)0,5(Al_2O_3)2(SiO_2)3(H_2O)] +
(heulandit) **(chabazit)**
[0,1875(Na_2O)0,1875(K_2O)0,3570(CaO)0,75(Al_2O_3)2,5(SiO_2)3(H_2O)] + 2,0249.SiO_2
(phillipsit) **(cuart)**

Zeolitizarea sticlei vulcanice bazaltice

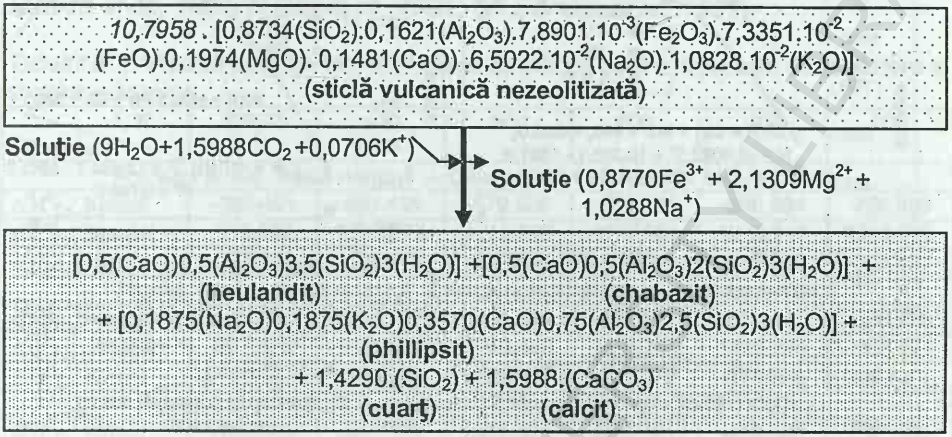
(a) *varianta 1 (III.3-a):*

6,1690 . [0,8734(SiO_2).0,1621(Al_2O_3).7,8901.10^{-3}(Fe_2O_3).7,3351.10^{-2} (FeO).0,1974(MgO). 0,1481(CaO) .6,5022.10^{-2}(Na_2O).1,0828.10^{-2}(K_2O)]
(sticlă vulcanică nezeolitizată)

Soluţie (10.H_2O + 0,9136.CO_2 + 4,6119$SiO_{2(aq)}$ + 1,1977Na^+) → **Soluţie** (0,5011Fe^{3+} +1,2177Mg^{2+}+ 0,1335K^+)

[0,5(Na_2O).0,5(Al_2O_3).5(SiO_2).4(H_2O)] + [0,5(Na_2O).0,5(Al_2O_3).5(SiO_2).6(H_2O)] +
(clinoptilolit) **(mordenit)**
+ 0,9136($CaCO_3$)]
(calcit)

(**b**) *varianta 2 (III.3-b):*



În schemele de reacţie prezentate, coeficienţii reprezintă numărul de moli, respectiv ioni-gram. Compoziţiile chimice ale sticlelor vulcanice sunt prezentate în *tabelul II.1*. Pentru evaluarea funcţiilor termodinamice de reacţie (entalpii, entropii şi entalpii libere de reacţie) au fost utilizate următoarele relaţii (*R.Vâlcu, 1975; I.G.Murgulescu et al., 1981; D.Becherescu et al., 1983; M.E.Hochella Jr. şi A.F.White, 1990; G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993; A.Navrotsky,1994*):

$$(\triangle^{r,i}Y^{o})_{T,p} = \sum_{i} \left[\nu_i \left(\Delta^f Y^0_{298} \right)_{T,p} \right] \qquad \text{(III.4)}$$

$$(\triangle^{r,i}G^{o})_{T,p} = (\triangle^{r,i}H^{o})_{T,p} - T.\,(\triangle^{r,i}S^{o})_{T,p} \qquad \text{(III.5)}$$

în care: $(\triangle^{r,i}Y^{o})_{T,p}$ – variaţia funcţiei termodinamice „Y" în reacţia „i"; ν_i – coeficient stoichiometric (număr de moli); $(\triangle^{f}Y^{o}_{i})_{T,p}$ – funcţia termodinamică de formare a participantului „j" la reacţia „i"; $(\triangle^{r,i}G^{o})_{T,p}$ – entalpie liberă de reacţie; $(\triangle^{r,i}H^{o})_{T,p}$ – entalpie de reacţie; $(\triangle^{r,i}S^{o})_{T,p}$ – entropie de reacţie; T – temperatura absolută.

Calculele au fost efectuate în intervalul de temperatură 298,15 ÷ 800 K, considerând ca stare de referinţă starea de component pur (convenţia Raoult, v. *capitolul I, volumul II*) şi în baza următoarelor aproximaţii: activitatea termodinamică a fazelor solide egală cu unitatea; activitatea termodinamică a fazelor solide este aproximativ constantă în intervalul termic considerat, presiunea este constantă şi egală cu 1 atm. Au fost utilizate atât datele termodinamice proprii (*D.Bulgariu et al., 1996; 2002*), cât şi cele existente în literatura de specialitate (*A.G.Bulah, 1974; R.A. Robie et al., 1978; B.S. Hemingway et al., 1982*). Valorile funcţiilor termodinamice de reacţie pentru cele trei tipuri de transformări sunt prezentate în *tabelul III.1*.

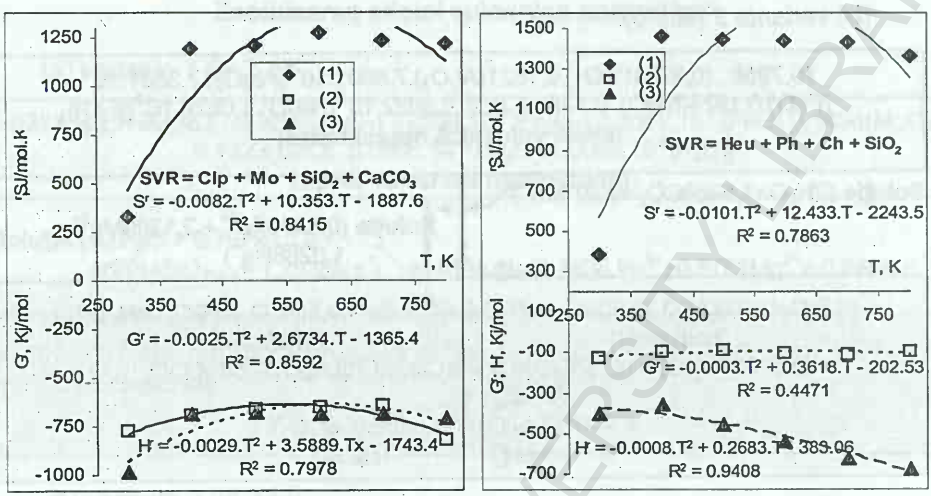


Figura III.1. Variaţia funcţiilor termodinamice de reacţie în funcţie de temperatură pentru procesele de zeolitizare a sticlei vulcanice riolitice după mecanismele III.1-a şi III.1-b. *Notaţii:* (1) entropia standard de reacţie; (2) entalpia liberă standard de reacţie; (3) entalpia standard de reacţie.

III.2. Rezultate. Discuţii

Datele prezentate în *tabelul III.1* şi *figurile III.1;2;3* indică faptul că, din punct de vedere termodinamic, *procesele III.1;2;3* sunt posibile în sensul precizat de schemele de reacţie. Probabilitatea de realizare diferă însă de la o reacţie la alta în funcţie de: (**a**) natura produşilor de reacţie; (**b**) tipul de sticlă vulcanică; (**c**) temperatură. Din punctul nostru de vedere, *procesele III.1;2;3* presupun desfăşurarea simultană a 2÷3 reacţii: zeolitizarea propriu-zisă (reacţia principală), calcitizare şi silicifiere (reacţii secundare). Variaţiile $\triangle^{r.i}H^{\circ} = f(T)$ şi $\triangle^{r.i}S^{\circ} = f(T)$ – *figurile III.1;2;3* – indică faptul că reacţiile sunt favorizate entropic (cu excepţia *procesului III.3-b*: transformarea sticlei bazaltice în heulandit, phillipsit şi chabazit) şi entalpic, rolul factorului entropic accentuându-se odată cu creşterea temperaturii.

Procesul III.1-a (transformarea sticlei riolitice în clinoptilolit şi mordenit) are o probabilitate termodinamică de realizare mai mare decât *procesul III.1-b* (transformarea sticlei riolitice în heulandit, phillipsit şi chabazit). În cazul sticlelor vulcanice andezitice şi bazaltice, probabilitatea termodinamică cea mai mare o au *procesele III.2-b* şi *III.3-b* (transformarea sticlelor vulcanice în heulandit, phillipsit şi chabazit). În linii generale, aceste observaţii concordă satisfăcător cu rezultatele studiilor mineralogico-petrografice referitoare la paragenezele zeolitice şi procesele de alterare a tufurilor vulcanice din România (*L.Ghergari et*

al., 1991; I.Bedelean, 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; L.Matei et al., 1987; I.Mârza et al., 1991; N.Pop et al., 1991; Gh.Damian et al., 1991).

Tabelul III.1. Valorile funcţiilor termodinamice de reacţie pentru procesele de zeolitizare a sticlelor vulcanice.

T; K / Observaţii	298,15	400	500	600	700	800
Procesul III.1-a: **Sticlă riolitică → Clinoptilolit + Mordenit + SiO_2 + $CaCO_3$**						
$\Delta^fH^o_{T,p}$; Kj/mol	-983,491	-681,491	-679,025	-683,025	-688,884	-708,895
$\Delta^fS^o_{T,p}$; J/mol.K	332,862	1191,677	1210,528	1277,531	1238,215	1216,312
$\Delta^fG^o_{T,p}$; Kj/mol	-775,270	-695,773	-660,034	-653,400	-645,150	-820,737
Procesul III.1-b: **Sticlă riolitică → Heulandit + Phillipsit + Chabazit + SiO_2**						
$\Delta^fH^o_{T,p}$; Kj/mol	-404,790	-356,798	-454,630	-539,071	-621,417	-676,976
$\Delta^fS^o_{T,p}$; J/mol.K	383,995	1450,530	1443,466	1435,710	1429,284	1362,571
$\Delta^fG^o_{T,p}$; Kj/mol	-128,578	-100,109	-86,190	-101,372	-114,051	-98,621
Procesul III.2-a: **Sticlă andezitică → Clinoptilolit + Mordenit + $CaCO_3$**						
$\Delta^fH^o_{T,p}$; Kj/mol	-785,969	-489,170	-492,063	-496,321	-499,683	-507,639
$\Delta^fS^o_{T,p}$; J/mol.K	351,327	1246,953	1296,258	1337,801	1374,038	1406,672
$\Delta^fG^o_{T,p}$; Kj/mol	-459,434	-401,263	-341,094	-308,522	-275,922	-427,284
Procesul III.2-b: **Sticlă andezitică → Heulandit + Phillipsit + Chabazit + SiO_2**						
$\Delta^fH^o_{T,p}$; Kj/mol	-1039,36	-652,460	-655,046	-660,212	-667,020	-683,059
$\Delta^fS^o_{T,p}$; J/mol.K	510,552	1627,400	1661,488	1689,476	1714,945	1735,031
$\Delta^fG^o_{T,p}$; Kj/mol	-703,466	-649,108	-609,933	-596,840	-583,487	-542,604
Procesul III.3-a: **Sticlă bazaltică → Clinoptilolit + Mordenit + $CaCO_3$**						
$\Delta^fH^o_{T,p}$; Kj/mol	-494,985	-197,862	-200,954	-205,709	-209,572	-217,788
$\Delta^fS^o_{T,p}$; J/mol.K	314,659	1205,789	1251,751	1290,453	1324,295	1354,987
$\Delta^fG^o_{T,p}$; Kj/mol	-173,868	-117,734	-59,638	-31,134	+0,338	-153,833
Procesul III.3-b: **Sticlă bazaltică → Heulandit + Phillipsit + Chabazit + SiO_2 + $CaCO_3$**						
$\Delta^fH^o_{T,p}$; Kj/mol	-1490,28	-1101,86	-1103,38	-1108,11	-1112,72	-1126,71
$\Delta^fS^o_{T,p}$; J/mol.K	-17,979	1111,921	1158,178	1222,855	1261,179	1293,017
$\Delta^fG^o_{T,p}$; Kj/mol	-805,118	-735,012	-455,492	-432,299	-404,439	-555,061

Un fapt important care rezultă din datele obţinute se referă la faptul că, în domeniul diagenetic şi supergen, pentru acelaşi tip de sticlă vulcanică, cele două procese globale de zeolitizare posibile nu se concurează reciproc. Însă, fiecare proces de zeolitizare în parte poate fi concurat de alte procese sincrone, în special calcitizare, silicifiere şi argilizare, care se dezvoltă pe acelaşi substrat mineral - sticla vulcanică. Într-un context geochimic dat, nu sunt excluse şi alte procese concurente posibile (*capitolul IV, volumul I*). În baza acestei ipoteze, probabilitatea termodinamică mai mică de transformare a sticlei vulcanice riolitice în heulandit, phillipsit şi chabazit (*procesul III.1-b*) poate fi explicată prin efectul de „inhibare" produs de o reacţie competitivă (probabil silicifiere sau / şi calcitizare). În acelaşi mod ar putea fi explicată şi probabilitatea termodinamică mai mică de transformare a sticlei bazaltice în clinoptilolit şi mordenit; în acest

caz „inhibarea" procesului de zeolitizare ar putea fi determinată de concurenţa produsă de procesul de calcitizare şi / sau argilizare (*D.Bulgariu, 2002*).

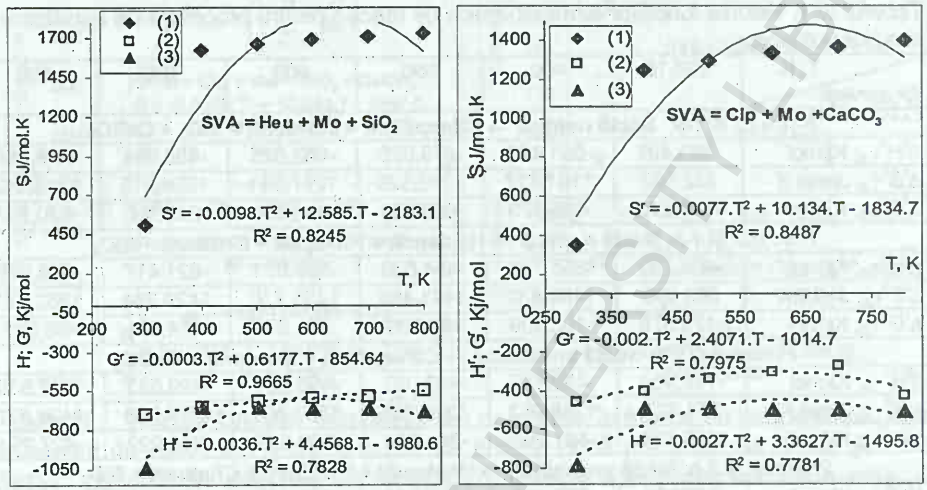


Figura III.2. Variaţia funcţiilor termodinamice de reacţie în funcţie de temperatură pentru procesele de zeolitizare a sticlei vulcanice andezitice după mecanismele III.2-a şi III.2-b. *Notaţii*: (1) entropia standard de reacţie; (2) entalpia liberă standard de reacţie; (3) entalpia standard de reacţie.

Pe baza acestei ipoteze se pot explica, cel puţin din punct de vedere calitativ, diferenţele accentuate dintre paragenezele zeolitice identificate la nivelul tufurilor vulcanice din România. Problema trebuie însă judecată cu foarte mult discernământ înainte de a formula o serie de generalizări. Trebuie să se aibă în vedere următoarele aspecte:

(1) Aproximaţiile de lucru utilizate nu acoperă decât parţial domeniul de variaţie a factorilor fizico-chimici sub care poate evolua procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice în condiţii diagenetice şi supergene.

(2) Ecuaţiile de bilanţ utilizate la efectuarea calculelor reprezintă de fapt aproximaţii posibile ale unor procese globale în care zeolitizarea este componenta dominantă. Cuantumurile de participare ale silicifierii şi calcitizării la procesele globale au fost aproximate în baza datelor chimico-mineralogice existente despre tufurile vulcanice din România.

(3) În evaluarea potenţialelor termodinamice de reacţie efectul de competitivitate, deşi a fost presupus că se manifestă, nu a fost luat în calcul.

(4) Dat fiind numărul mic de date existente în literatura geochimică din România, creditarea rezultatelor obţinute de noi este dificilă; nu excludem nici ipoteza ca o parte dintre corelaţiile obţinute să aibă doar caracter aparent.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

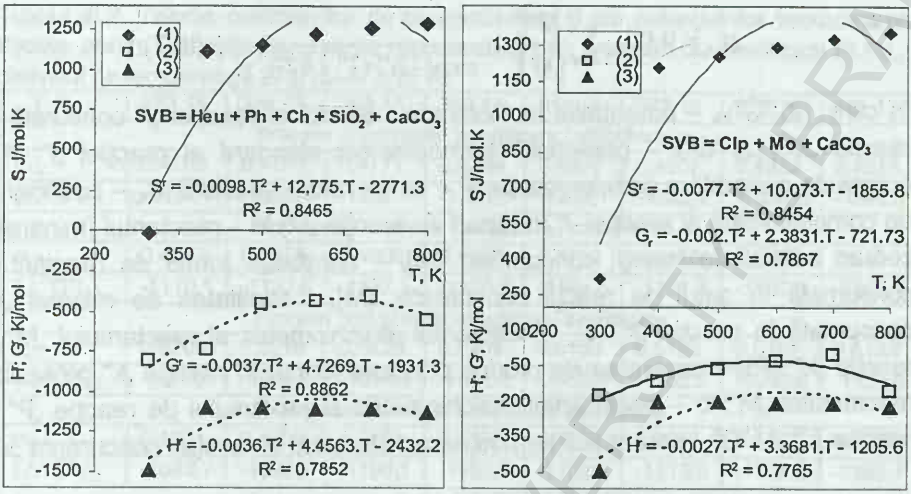


Figura III.3. Variaţia funcţiilor termodinamice de reacţie în funcţie de temperatură pentru procesele de zeolitizare a sticlei vulcanice bazaltice după mecanismele III.3-a şi III.3-b. *Notaţii*: (1) entropia standard de reacţie; (2) entalpia liberă standard de reacţie; (3) entalpia standard de reacţie.

III.3. Procese competitive la zeolitizarea sticlelor vulcanice

Modelele termodinamice aplicate curent la evaluarea probabilităţii de evoluţie a sistemelor minerale fie nu iau în considerare regimul competitiv al reacţiilor, fie efectul acestora asupra dinamicii globale a proceselor minerale este minimalizat (*R.A.Berner,1971; M.Şeclăman, 1981; L.Matei et al., 1987; N.Iorga, 1988; G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993; A.Navrotsky, 1994*). Comparativ cu datele similare din literatura de specialitate (*R.A.Robie et al., 1972; H.C. Helgeson et al., 1984; B.S.Hamingway et al., 1982; R.L.Lange et al., 1990; I.A. Kiseleva et al., 1996; 2001*), rezultatele obţinute nu sunt concordante, valorile noastre fiind, în cele mai multe cazuri, mai mari decât valorile determinate experimental. O îmbunătăţire a rezultatelor noastre a fost făcută pe baza considerării efectului de competitivitate produs de silicifiere, calcitizare şi argilizare asupra zeolitizării. Probabilitatea termodinamică a *proceselor III.1;2;3* a fost reevaluată pe baza „*potenţialelor termodinaimice efective*", parametru care înglobează, în opinia noastră, efectele de competitivitate ale tuturor reacţiilor care se desfăşoară sincron pe baza aceluiaşi reactant (mineral). Conform modelului nostru de calcul (*N.Iorga şi D.Bulgariu, 1996; D.Bulgariu, 2000; 2002*) potenţialul termodinamic efectiv al unei reacţii „i", în care este implicat reactantul „M", dintr-un set de „k" (k = 1÷n) reacţii concurente, a fost evaluat cu relaţiile:

$$(\triangle^{r,i}\breve{G}_o)_{i,k} = (\triangle^{r,i}G^o)_i - RT.\ln \sigma_{k,i} \qquad (III.6)$$

$$\sigma_{i,k} = [M]^{-1}_{t} \cdot \sum_{k} \frac{[P]^{a}_{k}}{[M]^{b}_{k}} \cdot \frac{1}{\exp(-\Delta^{rk} G^{0} / RT)} \qquad \text{(III.7)}$$

în care: $(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{i,k}$ – potenţialul termodinamic efectiv al reacţiei „i" concurată de reacţia „k"; $(\Delta^{r,i}G^{o})_{i}$ – potenţialul termodinamic standard al reacţiei „i"; R – constanta generală a gazelor ideale; T – temperatura absolută; $\sigma_{k,i}$ – coeficientul de competitivitate al reacţiei „i" în raport cu reacţia „k"; M – reactantul (mineralul) comun setului de reacţii concurente; $[M]_t$ – cantitatea totală de reactant M consumată în setul de reacţii concurente; $[M]_k$ - cantitatea de mineral „M" consumată în reacţia „k"; a – coeficientul stoichiometric al reactantului „M" în reacţia „k"; $[P]_k$ – cantitatea de produs principal format în reacţia „k" pe seama reactantului „M"; b – coeficientul stoichiometric al produsului de reacţie „P" în reacţia „k"; $\Delta^{r,k}G^{o}$ – potenţialul termodinamic standard al reacţiei concurente „k".

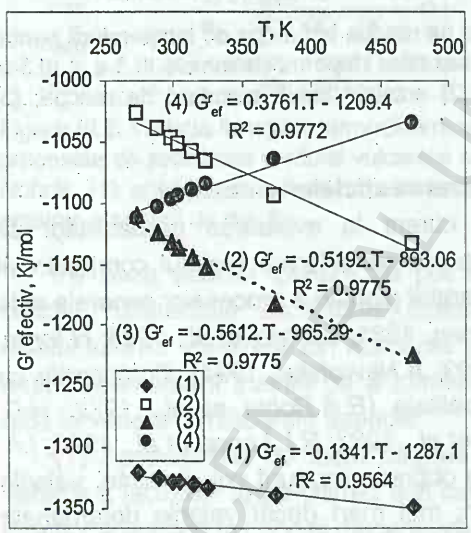


Figura III.4. Variaţia potenţialelor termodinamice efective în funcţie de temperatură pentru reacţiile concurente (zeolitizare, silicifiere, calcitizare) ale *procesului III.1-a*. Notaţii – concurenţă: zeolitizare – silicifiere (1); silicifiere – zeolitizare (2); zeolitizare – calcitizare (3); calcitizare – zeolitizare (4).

În *tabelul III.2* sunt prezentate valorile coeficienţilor de competitivitate şi ale potenţialelor termodinamice efective corespunzătoare reacţiilor concurente (zeolitizare, silicifiere, calcitizare) din *procesul III.1-a*, iar în *figurile III.4;5* sunt prezentate variaţiile potenţialelor termodinamice efective în funcţie de temperatură pentru cazurile posibile de concurenţă reciprocă dintre reacţii. Asupra acestor rezultate se pot face diferite observaţii şi interpretări. În acest paragraf ne vom limita doar la câteva aspecte care concordă cu rezultatele studiilor mineralogico-petrografice (*capitolul IV, volumul I*) şi ale modelărilor experimentale (*capitolul VII, volumul II*).

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul III.2. Valorile coeficienţilor de competitivitate şi ale potenţialelor termodinamice efective pentru reacţiile concurente reprezentate prin *procesul de zeolitizare III.1-a*, în intervalul de temperatură 273,15÷473,15 K.

T; K	273,15	288,15	298,15	303,15	313,15	323,15	373,15	473,15
Procese concurente: **zeolitizare / silicifiere**								
$\sigma_{1,2}$	0,4790	0,4783	0,4771	0,4794	0,4800	0,4807	0,4832	0,4868
$(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{1,2}$	-1320,1	-1325,4	-1327,6	-1328,5	-1330,1	-1332,1	-1339,0	-1348,9
Procese concurente: **zeolitizare / calcitizare**								
$\sigma_{1,3}$	0,4087	0,4056	0,4006	0,4102	0,4130	0,4156	0,4267	0,4421
$(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{1,3}$	-1110,1	-1123,9	-1132,5	-1136,7	-1144,5	-1151,7	-1182,4	-1225,1
Procese concurente: **silicifiere / zeolitizare**								
$\sigma_{2,1}$	0,5209	0,5216	0,5228	0,5205	0,5199	0,5192	0,5167	0,5132
$(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{2,1}$	-1027,0	-1039,8	-1047,8	-1051,6	-1058,8	-1965,5	-1093,9	-1133,4
Procese concurente: **silicifiere / calcitizare**								
$\sigma_{2,3}$	0,4291	0,4266	0,4227	0,4302	0,4324	0,4345	0,4432	0,4551
$(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{2,3}$	-1083,7	-1093,7	-1100,1	-1102,9	-1108,5	-1113,9	-1136,2	-1166,7
Procese concurente: **calcitizare / zeolitizare**								
$\sigma_{3,1}$	0,5912	0,5943	0,5994	0,5897	0,5869	0,5843	0,5732	0,5578
$(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{3,1}$	-1112,5	-1103,0	-1097,3	-1094,5	-1089,3	-1084,5	-1063,9	-1035,3
Procese concurente: **calcitizare / silicifiere**								
$\sigma_{3,2}$	0,5708	0,5733	0,5772	0,5697	0,5675	0,5654	0,5567	0,5448
$(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{3,2}$	-1071,3	-1064,0	-1059,6	-1057,4	-1053,3	-1049,4	-1033,3	-1011,2
Procese concurente: **zeolitizare / silicifiere + calcitizare**								
$\sigma_{1,2,3}$	0,1807	0,1799	0,1788	0,1810	0,1816	0,1822	0,1847	0,1881
$(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{1,2,3}$	-495,47	-498,52	-500,73	-501,56	-503,22	-504,89	-511,82	-521,24
Procese concurente: **silicifiere / zeolitizare + calcitizare**								
$\sigma_{2,1,3}$	0,1904	0,1900	0,1894	0,1906	0,1909	0,1912	0,1926	0,1943
$(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{2,1,3}$	-485,56	-487,10	-488,13	-488,64	-489,41	-490,18	-493,77	-498,12
Procese concurente: **calcitizare / zeolitizare + silicifiere**								
$\sigma_{3,1,2}$	0,2250	0,2258	0,2272	0,2246	0,2239	0,2232	0,2202	0,2160
$(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{3,1,2}$	-421,70	-419,10	-417,61	-416,87	-415,57	-414,27	-408,70	-400,91

Procesele care se concurează: zeolitizare / calcitizare = zeolitizare concurată de calcitizare s.a.m.d. $\sigma_{1,2}$ – coeficient de competitivitate ale reacţiei „1" concurată de reacţia „2"; $(\Delta^{r,i}\breve{G}^{o})_{1,2}$ – potenţialul termodinamic efectiv al reacţiei „1" concurată de reacţia „2".

Concurenţa reciprocă dintre cele trei procese analizate (zeolitizare, silicifiere, calcitizare) se manifestă selectiv, atât la nivelul etapelor elementare ale mecanismelor de reacţie, cât şi la nivelul proceselor globale. Urmărind variaţiile din *figurile III.4;5* se observă că procesele de silicifiere şi calcitizare concurează slab zeolitizarea, atât în cazul când cele două procese concurează individual, cât şi în cazul când cele două procese concurează simultan zeolitizare. În ambele cazuri efectul acestei concurenţe se diminuează odată cu creşterea temperaturii. Calitativ, se poate aprecia că efectul de competitivitate produs de calcitizare asupra zeolitizării este mai puternic decât cel produs de silicifiere.

Pe de altă parte, se pare că zeolitizarea concurează în mod selectiv procesele de silicifiere şi calcitizare. Efectul de competitivitate produs de zeolitizare asupra calcitizării este mult mai puternic decât efectul produs de zeolitizare asupra silicifierii, iar acest efect se accentuează odată cu creşterea temperaturii. Un efect similar asupra calcitizării îl manifestă atât silicifierea individual, cât şi concurenţa simultană zeolitizare - silicifiere.

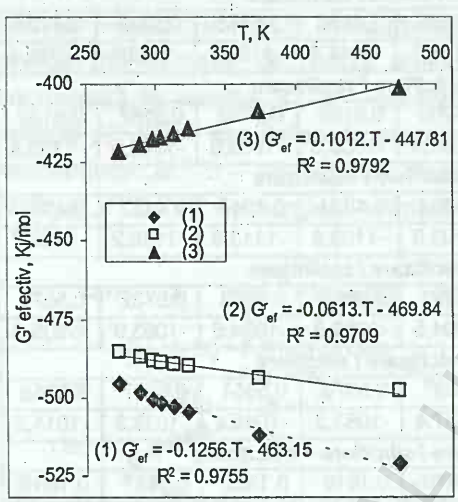


Figura III.5. Variaţia potenţialelor termodinamice efective în funcţie de temperatură pentru reacţiile concurente (zeolitizare, silicifiere, calcitizare) ale *procesului V.75-a*. Notaţii – concurenţă: zeolitizare – silicifiere – calcitizare (1); silicifiere – zeolitizare – calcitizare (2); calcitizare – zeolitizare – silicifiere (3).

În baza datelor existente, deocamdată, se poate afrma că: (**a**) concurenţa manifestată asupra zeolitizării de către procesele de calcitizare şi silicifiere, singular şi simultan, este foarte slabă; (**b**) concurenţa manifestată asupra silicifierii de către procesele de zeolitizare şi calcitizare este slabă, însă calitativ mai slabă decât competitivitatea manifestată asupra zeolitizării; (**c**) concurenţa manifestată asupra calcitizării de către procesele de zeolitizare şi silicifiere este puternică, iar intensitatea acestui efect se accentuează odată cu creşterea temperaturii; (**d**) efectele de competitivitate reciproce dintre cele trei procese nu sunt identice, în sensul că efectele manifestate de silicifiere şi calcitizare asupra zeolitizării nu sunt identice cu efectele de competitivitate manifestate de zeolitizare asupra fiecăruia dintre aceste procese.

Datele prezentate şi observaţiile făcute sunt în dezacord cu concluziile formulate la evaluarea probabilităţii de zeolitizare a sticlelor vulcanice pe baza potenţialelor standard de formare şi de reacţie, fără a se considera efectele de competitivitate. Comparând cele două seturi de date, se constată că zeolitizarea nu numai că nu este concurată de calcitizare şi silicifiere, dar aceste două procese par să „favorizeze" sau să „catalizeze" zeolitizarea. Chiar dacă

BCU CLUJ - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rezultatele prezentate sunt discutabile, într-un sens sau altul, sub aspectul preciziei modelului aplicat şi al aproximaţiilor de lucru, totuşi, chiar din punct de vedere calitativ, considerăm că observaţia este extrem de importantă pentru descrierea procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice.

Rezultatele obţinute până în acest moment permit formularea a două ipoteze referitoare la procesul de zeolitizare a sticlelor vulcanice: (**1**) fie zeolitizarea nu este concurată de silicifiere, calcitizare şi argilizare; aceasta presupune ca cele trei procese să se desfăşoare succesiv independent unele de altele; (**2**) fie cele patru procese (zeolitizarea, calcitizarea, silicifierea şi argilizarea) se desfăşoară în regim concurent, iar efectele de competitivitate reciprocă se manifestă în mod selectiv în funcţie de condiţiile fizico-chimice ale sistemelor hidrogeochimice în care se desfăşoară procesele de alterare.

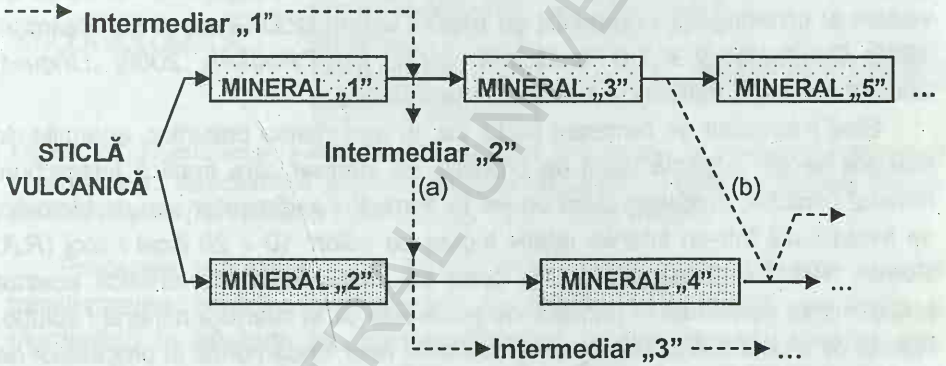


Figura III.6. Posibilităţi de cuplaj reactiv între procesele de alterare a tufurilor vulcanice: (a) cuplaj reactiv prin intermediar / produs de reacţie; (b) cuplaj reactiv prin secvenţă comună de reacţie.

Datele existente în literatura de specialitate permit argumentarea, în egală măsură favorabilă şi nefavorabilă, a ambelor ipoteze. În opinia noastră, problema ar putea fi privită şi altfel. Indiferent dacă procesele de zeolitizare, silicifiere, calcitizare şi argilizare se desfăşoară succesiv şi independent sau sincron şi în regim competitiv, între acestea există diferite „cuplaje reactive” prin intermediul cărora toate aceste procese sunt „conectate” între ele. În consecinţă, poate fi vorba mai degrabă de evoluţia unui „sistem de procese fizico-chimice” şi nu a unor procese care se desfăşoară sincron sau succesiv. Accepţiunea noastră comportă câteva critici şi observaţii referitoare la: (**a**) modalităţile de cuplare a proceselor la scară globală şi / sau la nivelul etapelor elementare ale acestora; (**b**) mecanismele de funcţionare a cuplajelor reactive dintre procese; (**c**) efectele

cuplajului reactiv asupra evoluţiei proceselor individuale; (**d**) posibilităţile de verificare teoretică şi experimentală a acestei ipoteze etc.

În opinia noastră, cuplajul reactiv al proceselor de alterare a tufurilor vulcanice se poate realiza atât la nivelul proceselor globale, cât şi la nivelul etapelor elementare ale mecanismelor de reacţie prin următoarele moduri (*figura III.6*): (**a**) prin interschimb de „intermediari" şi produşi de reacţie; (**b**) prin schimb energetic (căldură şi / sau lucru mecanic); (**c**) prin etape elementare de reacţie comune; (**d**) prin influenţe catalitice şi / sau inhibitoare reciproce.

Sunt posibile de asemenea şi cuplaje mixte, rezultate prin suprapunerea a două sau trei dintre mecanismele menţionate. Prin interschimb de intermediari de reacţie se poate realiza cuplajul la nivelul etapelor elementare, iar prin interschimb de produşi de reacţie se poate realiza cuplajul la nivelul proceselor globale. Prin schimb energetic se pot cupla procese antagoniste din punct de vedere al schimburilor energetice cu mediul extern (*P.D.Glynn şi E.J.Reardon, 1990; C.I.Steefel şi K.T.B.MacQuarie, 1996; S.A.T.Redfern, 2000; J.Iñquez, 2003; A.P.Chattapadhyay şi A.K.Dasgupta, 2003*).

Este interesant de remarcat faptul că, în majoritatea cazurilor, energiile de activare pentru o gamă largă de procese de alterare care implică interacţiuni mineral / soluţie, indiferent dacă au loc în domeniul sedimentar sau metamorfic, se încadrează într-un interval relativ îngust de valori: 10 ÷ 20 Kcal / mol (*R.A. Berner, 1981; A.C.Lasaga, 1984*), ceea ce indică faptul că cinetica acestor procese este controlată în principal de procesele de la interfaţa mineral / soluţie. Aceste date confirmă atât ipoteza cu privire la rolul fundamental al proceselor de interfaţă în dinamica globală a proceselor de zeolitizare, cât şi posibilităţile de cuplare a proceselor de alterare la nivelul tufurilor vulcanice.

Conform reprezentărilor noastre, orice fluctuaţie în cinetica şi termodinamica unei secvenţe de reacţii, datorată variaţiei unui parametru fizico-chimic (concentraţia unui anumit component, pH, potenţial redox, temperatură etc.) care manifestă un control puternic asupra mecanismului acelei secvenţe de reacţii, se va resimţi în întreg sistemul de reacţii cuplate. În consecinţă, fiecare secvenţă de reacţii va răspunde la aceste fluctuaţii concordant cu influenţa acelui parametru asupra dinamicii etapelor elementare pe care le include mecanismul de reacţie. În acest mod se poate da o explicaţie satisfăcătoare la observaţia că variaţii relativ mici ale factorilor fizico-chimici ai sistemelor hidrogeochimice pot determina formarea unor parageneze zeolitice extrem de variate, dezvoltate pe acelaşi tip de substrat mineral.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV
STABILITATEA ZEOLIŢILOR ÎN MEDIILE DE FORMARE. PROCESE DE TRANSZEOLITIZARE

IV.1. Consideraţii preliminare

Conform reprezentărilor actuale, zeoliţii prezenţi în tufurile vulcanice s-au format fie prin procese halmirolitice şi tololitice (alterare şi sinteză de neominerale în condiţii submerse, marine sau lacustre) în care sunt afectate produsele magmatogene, mai ales sticla vulcanică şi mineralele primare aluminosilicatice, fie prin transformări reciproce ale mineralelor zeolitice. Pentru primul tip de procese, noi am propus denumirea de „zeolitizare terţiară", iar pentru al doilea tip de procese am propus denumirea de *„procese de transzeolitizare"* (*capitolul II, volumul I*).

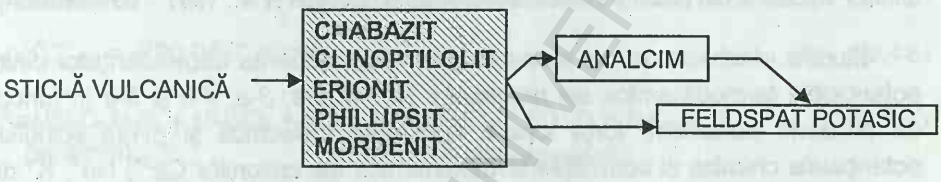


Figura IV.1. Reprezentarea simplificată a reacţiilor care conduc la zonarea pe orizontală a mineralelor, caracteristică pentru depozitele de zeoliţi formate în sisteme închise lacustre alcaline (*R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1973* – cu modificări).

Procesele reprezentate în *figurile IV.1;2* indică faptul că este posibilă transformarea zeoliţilor neanalcimici (în special clinoptilolitul, phillipsitul şi mordenitul) în analcim, iar „transzeolitizarea" cu formarea de analcim este concurată de procesul de transformare a zeoliţilor neanalcimici în feldspat potasic. Conform reprezentărilor din *figura IV.2*, este posibilă transformarea clinoptilolitului şi mordenitului în heulandit, phillipsit, chabazit, sau invers, în funcţie de tipul sticlei vulcanice şi condiţiile fizico-chimice ale sistemelor hidrogeochimice. Probabilitatea de realizare a acestor procese depinde de mai mulţi factori: caracteristicile fizico-chimice ale sticlei vulcanice şi mineralelor zeolitice formate, activitatea termodinamică a apei, pH, forţa ionică a soluţiilor, potenţialul redox, concentraţiile cationilor formatori de minerale în soluţie, activitatea termodinamică a silicei dizolvate, temperatură etc. (*J.G.Liou, 1971; L. Matei et al., 1987; E.Senderov, 1988; U.Barth-Wirsching şi H.Höller, 1989; L. Ghergari et al., 1991; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1998; 1999; 2000; L.G.Benning et al., 2000; S.J.Chipera şi J.A.Apps, 2001; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001*). Evidenţierea corelaţiilor intrinseci dintre toţi aceşti factori şi explicitarea influenţelor, individuale sau combinate, asupra dinamicii proceselor de zeolitizare şi transzeolitizare este extrem de dificilă.

BCU IASI (CENTRALA UNIVERSITARA) LIBRARY

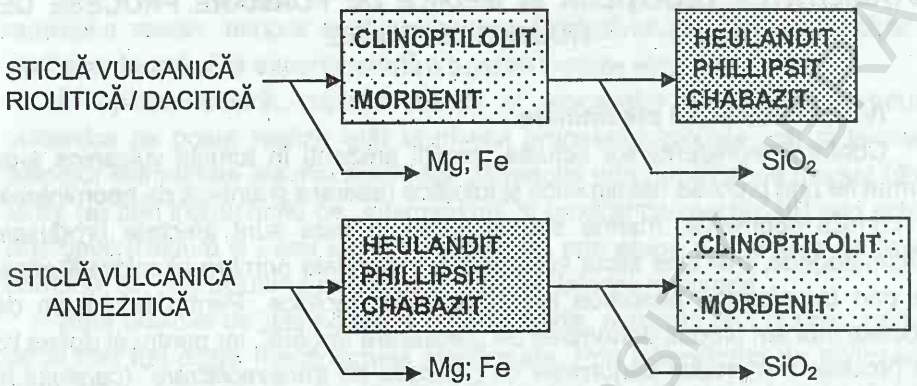


Figura IV.2. Schemele principalelor transformări implicate în procesele de zeolitizare a tufurilor vulcanice din Bazinul Transilvaniei (după *L.Ghergari et al., 1991* – cu modificări).

Studiile efectuate de noi au avut drept scop stabilirea dependenţelor dintre potenţialele termodinamice ale *proceselor IV.1-a; 2-a; 3-a; 4-a* şi *5-a* în funcţie de următorii parametri: forţa ionică, constanta dielectrică şi pH-ul soluţiilor; potenţialele chimice şi activităţile termodinamice ale cationilor Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+} din soluţii. Prin modelarea teoretică a sistemului de reacţii aferent schemelor de transformare din *figurile IV.1;2* s-au adus o serie de noi argumente în favoarea ipotezei cuplajului reactiv dintre procesele de alterare a tufurilor vulcanice şi a rolului pe care îl are competitivitatea în cadrul unui sistem de reacţii cuplate (*D. Bulgariu, 2000; 2002*). Prin coroborarea datelor obţinute prin acest studiu cu datele existente în literatură s-a încercat şi realizarea unei fundamentări termodinamice a paragenezelor zeolitice din tufurile vulcanice.

IV.2. Metodologia de lucru

Pentru modelările teoretice am avut în vedere următoarele procese:

$$Na_2K_2CaAl_6Si_{30}O_{72}.24H_2O + 4Na^{+}_{(aq)} \rightarrow 6NaAlSi_2O_6.H_2O + 18H_2O + 18SiO_2 + 2K^{+}_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} \quad \text{(IV.1-a)}$$

(*clinoptilolit*) (*analcim*)

$$\begin{cases} \triangle^{r.1}G^{o}_{298} = -442{,}4860 \text{ kj / mol} & \text{(IV.1-b)} \\ \triangle^{r.1}G^{o}_{298}(J) = \triangle^{r.1}G^{o}_{298} + 2{,}4788 \cdot \ln\left(\dfrac{\left[K^{+}_{(aq)}\right]^2\left[Ca^{2+}_{(aq)}\right]}{\left[Na^{+}_{(aq)}\right]^4}\right) - 5{,}7087 \cdot \sqrt{J} & \text{(IV.1-c)} \end{cases}$$

$$Na_2K_2CaAl_6Si_{30}O_{72}.24H_2O + 4K^{+}_{(aq)} \rightarrow 6KAlSi_2O_8 + 24H_2O + 12SiO_2 + 2Na^{+}_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} \quad \text{(IV.2-a)}$$

(*clinoptilolit*) (*feldspat potasic*)

$$\begin{cases} \triangle^{r.2}G^{o}_{298} = -1489{,}1800 \text{ Kj/mol} & \text{(IV.2-b)} \\ \triangle^{r.2}G^{o}_{298}(J) = \triangle^{r.2}G^{o}_{298} + 2{,}4788.\ln\left(\dfrac{\left[K^{+}_{(aq)}\right]^{2}\left[Ca^{2+}_{(aq)}\right]}{\left[Na^{+}_{(aq)}\right]^{4}}\right) - 5{,}7087.\sqrt{J} & \text{(IV.2-c)} \end{cases}$$

$$Na_2K_2Al_4Si_{12}O_{32}.11H_2O + 2Na^{+}_{(aq)} \rightarrow 4NaAlSi_2O_6.H_2O + 7H_2O + 4SiO_2 + 2K^{+}_{(aq)} \quad \text{(IV.3-a)}$$

(*phillipsit*) (*analcim*)

$$\triangle^{r.3}G^{o}_{298} = -56{,}1280 \text{ Kj/mol} \quad \text{(IV.3-b)}$$

$$Na_2K_2Al_4Si_{12}O_{32}.11H_2O + 2K^{+}_{(aq)} \rightarrow 4KAlSi_2O_8 + 11H_2O + Na^{+}_{(aq)} \quad \text{(IV.4-a)}$$

(*phillipsit*) (*feldspat potasic*)

$$\triangle^{r.4}G^{o}_{298} = -790{,}0520 \text{ Kj/mol} \quad \text{(IV.4-b)}$$

$$NaAlSi_2O_6.H_2O + 18\ SiO_2 + K^{+}_{(aq)} \rightarrow KAlSi_2O_8 + 11H_2O + Na^{+}_{(aq)} \quad \text{(IV.5-a)}$$

(*analcim*) (*feldspat potasic*)

$$\triangle^{r.5}G^{o}_{298} = -183{,}4810 \text{ Kj/mol} \quad \text{(IV.5-b)}$$

Pentru *proceselor IV.1-a; 2-a; 3-a; 4-a* şi *5-a* s-au calculat valorile entropiilor şi entalpiilor libere de reacţie la 298,15 K şi 1 atm., în funcţie de variaţiile forţei ionice, constantei dielectrice şi concentraţiile cationilor Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+} din soluţii, în ipoteza că fazele solide implicate în aceste procese nu îşi modifică semnificativ activitatea termodinamică în funcţie de forţa ionică şi constanta dielectrică a soluţiilor. Pentru efectuarea calculelor s-au utilizat atât datele din literatura de specialitate – *anexa* (*R.A.Robie et al., 1978; B.S.Hemingway et al., 1982*), cât şi datele proprii (*D.Bulgariu et al., 1996; 1998*). Evaluarea entalpiilor libere de reacţie s-a realizat cu relaţia:

$$\triangle^{r.k}G^{o}_{298} = \sum_{j} \nu_j \left(\Delta^f G^o{}_{298}\right)_j - \sum_{i} \nu_i \left(\Delta^f G^o{}_{298}\right)_i \quad \text{(IV.6)}$$

în care: $\triangle^{r.k}G^{o}_{298}$ – entalpia liberă de reacţie; ν_j – coeficientul stoichiometric al produsului de reacţie „j" în reacţia „k"; $(\triangle^{f}G^{o}_{298})_j$ – entalpia liberă de formare a produsului de reacţie „j"; ν_i – coeficientul stoichiometric al reactantului „i" în reacţia k"; $(\triangle^{f}G^{o}_{298})_i$ – entalpia liberă de formare a reactantului „i".

Pentru calculul forţei ionice a soluţiilor şi a potenţialelor chimice ale diferitelor specii chimice „i" în soluţii, s-au utilizat relaţiile:

$$J = \frac{1}{2}\sum_{i} C_i z_i^2 \quad \text{(IV.7)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\mu_i = \mu_i^o + R.T.\ln a_i \qquad \text{(IV.8)}$$

în care: C_i – concentraţia analitică (moli / litru) a speciei „i" în soluţie; z_i – sarcina electrică a speciei „i"; μ_i^o – potenţialul chimic standard; a_i – activitatea termodinamică; R - constanta generală a gazelor ideale; T – temperatura absolută.

Pentru evaluarea activităţilor termodinamice s-au utilizat relaţiile:

$$a_i = C_i \cdot \gamma_i \qquad \text{(IV.9)}$$

$$\log\gamma_i = -1{,}8230 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{\sqrt{(D \cdot T)^3}} \cdot z_i^2 \cdot \left[\frac{\sqrt{J}}{1+1{,}5 \cdot \sqrt{J}} - 0{,}2 \cdot J\right] \qquad \text{(IV.10)}$$

în care: D – constanta dielectrică a soluţiei; γ_i – factor de activitate termodinamică.

Tabelul IV.1. Valorile coeficienţilor de activitate termodinamică pentru cationii monovalenţi şi divalenţi în funcţie forţa ionică şi constanta dielectrică a soluţiilor.

J	D = 82,54		D = 86,54		D = 88,54	
	$Z_i = \pm1$	$Z_i = \pm2$	$Z_i = \pm1$	$Z_i = \pm2$	$Z_i = \pm1$	$Z_i = \pm2$
0,2	0,7807	0,3716	0,7941	0,3977	0,8003	0,4102
0,4	0,7665	0,3452	0,7806	0,3713	0,7871	0,3839
0,6	0,7718	0,3548	0,7856	0,3809	0,7920	0,3935
0,8	0,7856	0,3809	0,7987	0,4070	0,8047	0,4195
1,0	0,8045	0,4190	0,8166	0,4447	0,8222	0,4570
1,5	0,8666	0,5641	0,8752	0,5867	0,8791	0,5973
2,0	0,9440	0,7941	0,9477	0,8067	0,9494	0,2126

J – forţa ionică; D – constanta dielectrică.

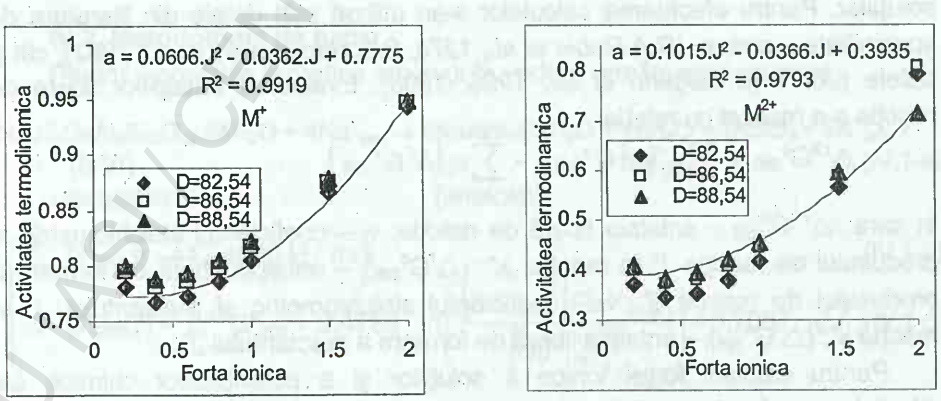


Figura IV.3. Variaţia activităţii termodinamice ale cationilor mono- şi divalenţi în funcţie de forţa ionică a soluţiei.

Tabelul IV.2. Potenţialele chimice ale cationilor Ca^{2+}, Na^{+} şi K^{+} în soluţii apoase, în funcţie de valorile forţei ionice şi constantei dielectrice, la T=298,15 K; P=1 atm.

J	D = 78,54			D = 88,50		
	μ_{Na}	μ_K	μ_{Ca}	μ_{Na}	μ_K	μ_{Ca}
0	-261,9000	-282,4900	-553,5400	-261,9600	-282,4900	-553,5400
0,2	-262,5608	-283,1508	-556,1831	-262,4500	-283,0422	-555,7489
0,4	-262,6101	-283,2001	-556,1170	-262,4934	-283,0834	-555,9132
0,6	-262,5917	-283,1817	-556,3063	-262,4780	-283,0680	-555,8520
0,8	-262,5443	-283,1343	-556,1170	-262,4386	-283,0286	-555,6934
1,0	-262,4808	-283,0708	-555,8627	-262,3852	-282,9752	-555,4811
1,5	-262,2822	-282,8722	-555,0683	-262,2194	-282,8094	-554,8174
2,0	-262,0539	-282,6439	-554,1555	-262,0287	-282,6187	-554,0544

μ_i; kj / mol – potenţialul chimic al speciei chimice „i". Concentraţia fiecăruia dintre cationi în soluţie este de 1 ion.g / litru.

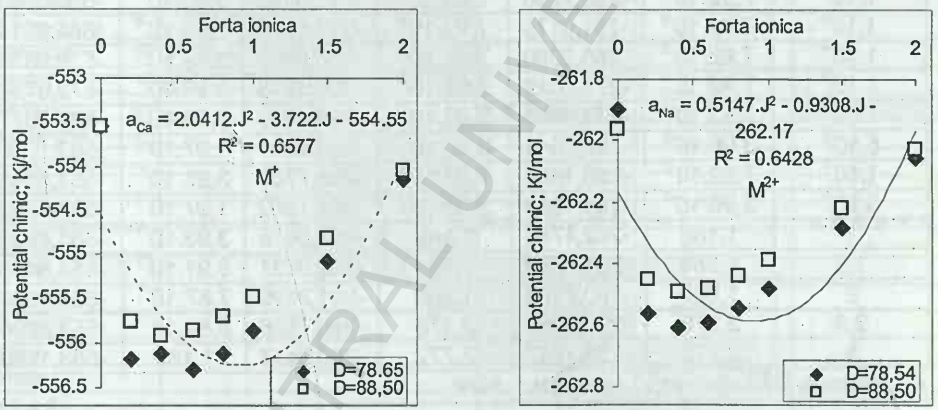


Figura IV.4. Variaţia potenţialelor chimice ale cationilor mono- şi divalenţi în funcţie de forţa ionica a soluţiilor.

Calculele efectuate cu *relaţiile IV.7-10* se încadrează în limitele teoriei Debye-Hückel, aproximaţia lui *Davis* pentru soluţii apoase (*L.Kekedy, 1983; G.D.Christian, 1994; P.W.Atkins, 1996*). În *tabelul IV.1* şi *figura IV.3* sunt prezentate valorile coeficienţilor de activitate termodinamică pentru cationii monovalenţi şi divalenţi în funcţie de constanta dielectrică şi forţa ionică a soluţiilor, iar în *tabelele IV.2;3* şi *figurile IV.4;5* sunt prezentate variaţiile potenţialelor chimice pentru cationii Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+} în funcţie de forţa ionică şi concentraţiile acestora în soluţii.

Pentru modelarea experimentală a sistemului de reacţii IV.1-a; 2-a; 3-a; 4-a şi 5-a, valorile parametrilor J, D, T, pH, $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ şi $[Na^{+}_{(aq)}]$ / $[K^{+}_{(aq)}]$ au fost alese prin comparaţie cu datele existente în literatură referitoare la caracteristicile

fizico-chimice ale sistemelor hidrogeochimice închise şi deschise (*tabelul IV.4; figura IV.6*; *tabelele A.1;14* şi *figurile A.1;2* din *anexa 1*). Calculele şi interpretările noastre au urmărit evoluţia secvenţelor de reacţii: clinoptilolit → analcim; clinoptilolit → feldspat potasic, phillipsit → analcim, phillipsit → feldspat potasic şi analcim → feldspat potasic sub influenţa factorilor fizico-chimici corespunzători faciesului dulcicol, respectiv faciesului salin-lacustru (*R.H.Mariner şi R.C. Surdam, 1970; R.M.Garrels şi F.T.MacKenzie, 1971; N.Anastasiu, 1988; R.A. Sheppard şi G.J.Simandl, 1999; F.Millero, 2001; Gh.Popa, 2002*).

Tabelul IV.3. Potenţialele chimice şi activităţile termodinamice ale cationilor Ca^{2+}, Na^{+} şi K^{+} în funcţie de concentraţia lor în soluţie la: T= 298,15 K, P = 1 atm.; D = 88,54; J = 0,6.

Concentraţie; ioni.g/litru	Na^{+}		K^{+}		Ca^{2+}	
	a	μ; Kj/mol	a	μ; Kj/mol	a	μ; Kj/mol
1.10^{-6}	$7,92.10^{-7}$	-296,7255	$7,92.10^{-7}$	-317,3153	$3,93.10^{-7}$	-590,0993
1.10^{-5}	$7,92.10^{-6}$	-291,0176	$7,92.10^{-6}$	-311,6076	$3,93.10^{-6}$	-584,3914
1.10^{-4}	$7,92.10^{-5}$	-285,3098	$7,92.10^{-5}$	-305,8997	$3,93.10^{-5}$	-578,6835
1.10^{-3}	$7,92.10^{-4}$	-279,6019	$7,92.10^{-4}$	-300,1918	$3,93.10^{-4}$	-572,9756
1.10^{-2}	$7,92.10^{-3}$	-273,8940	$7,92.10^{-3}$	-294,4839	$3,93.10^{-3}$	-567,2677
5.10^{-2}	$3,96.10^{-2}$	-269,9041	$3,96.10^{-2}$	-290,4941	$1,97.10^{-2}$	-563,2780
1.10^{-1}	$7,92.10^{-2}$	-268,1859	$7,92.10^{-2}$	-288,7757	$3,93.10^{-2}$	-561,5598
5.10^{-1}	$3,96.10^{-1}$	-264,1963	$3,96.10^{-1}$	-284,7862	$1,97.10^{-1}$	-557,5702
1	1,188	-262,4780	1,188	-283,0678	$3,93.10^{-1}$	-555,8520
1,5	1,584	-261,4789	1,584	-282,0631	$5,91.10^{-1}$	-554,8468
2	1,980	-260,7598	1,980	-281,3499	$7,87.10^{-1}$	-554,1331
2,5	2,376	-260,2069	2,376	-280,7966	$9,84.10^{-1}$	-553,5799
3	2,772	-259,7447	2,772	-280,3447	1,180	-553,1280

a – activitatea termodinamic; μ – potenţialul chimic.

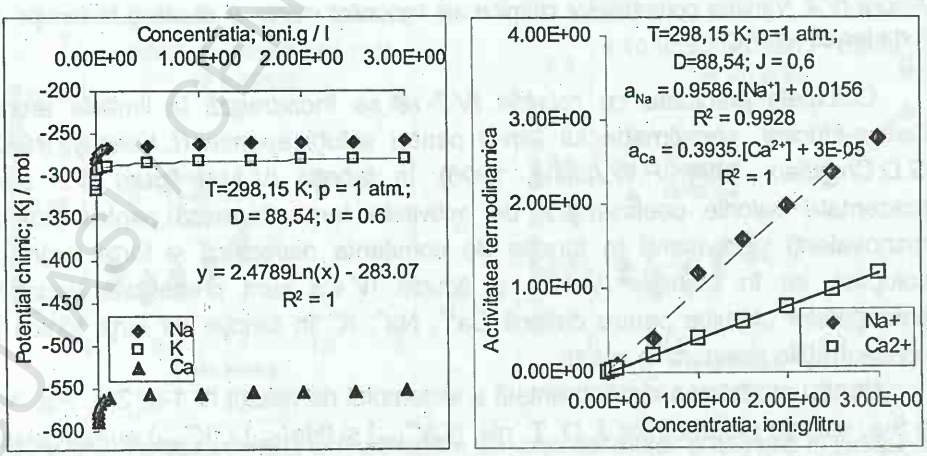


Figura IV.5. Variaţia potenţialelor chimice şi a activităţilor termodinamice pentru cationii mono- şi divalenţi în funcţie de concentraţia lor în soluţie.

Tabelul IV.4. Mediile naturale ale sedimentării autigene şi principalele asociaţii de minerale (*N.Anastasiu, 1988*).

Tipul de bazin	Închis	Deschis	Semi-închis		
Regimul hidrodinamic	Ape stagnante	Circulaţie permanentă		Ape stagnante	Ape stagnante
Poziţia tectonostructurală	Cratonic continental	Margine Continentală + ocean	Margine continentală	Cratonic	Intracratonic
				Margine continentală	
Mediul sedimentării autigene	**Lacustru** umed	**Marin** normal	**Marin** restrictiv	**Lacustru** arid-lagunar	**Euxinic** lacustru-marin
Faciesul de salinitate	*Dulcicol*	Marin	Hipersalin	Hipersalin	*Salmastru*
Salinitatea	→	→	→	→	
pH	6	8		9	6 – 7,8
E_h	(+); (-)	(+)	(+)	(+)	(-)
Hematit					
Calcedonie					
Piroluzit					
Apatit					
Sulfuri					
Glauconit					
Leptoclorite					
Hidromice					
Smectite					
Zeoliţi					
Calit					
Dolomit					
Anhidrit					
Gips					
Halit					
Silvină					
Boraţi					
Carbonaţi	Na				
Sulfaţi					

Limitele de variaţie a parametrilor de lucru (constantă dielectrică, activităţile termodinamice ale ionilor $Na_{(aq)}^{+}$, $K_{(aq)}^{+}$, $Ca_{(aq)}^{2+}$, pH, forţa ionică a soluţiilor etc.) au fost stabilite prin corelarea intervalelor de variaţie ale acestor parametri corespunzător celor două faciesuri amintite cu limitele de variaţie corespunzătoare în procesele de zeolitizare şi transzeolitizare supergen-diagenetică (*R.H.Mariner şi R.C.Surdam; 1970; R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1973; R.C.Surdam, 1977; W.E.Dibble Jr. Şi W.A.Tiller, 1981; I.Bedelean şi S.D. Stoici, 1984; A.J.Gude şi R.A. Sheppard, 1988; E.Senderov, 1988; L.Ghergari et al., 1991; M.de'Gennaro şi M.Adabbo, 1993; R.A.Sheppard şi G.J.Simandl, 1999; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001; D.Bulgariu, 2002*). În acord cu modelele cunoscute pentru procesele de zeolitizarea supergen-diagenetică şi modelul

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Hardie-Eugester pentru interpretarea variţiei chimismului apelor supuse evaporării (*figura A.2*, *anexa 1*), au fost stabilite modurile convenabile de variaţie a parametrilor fizico-chimici, astfel încât să se poată evidenţia atât influenţa fiecărui factor în parte, cât şi influenţa lor cumulativă asupra secvenţelor de transzeolitizare, respectiv alterare a clinoptilolitului, phillipsitului şi analcimului (*D. Bulgariu et al., 1999; 2003; D.Bulgariu, 2000; 2002*).

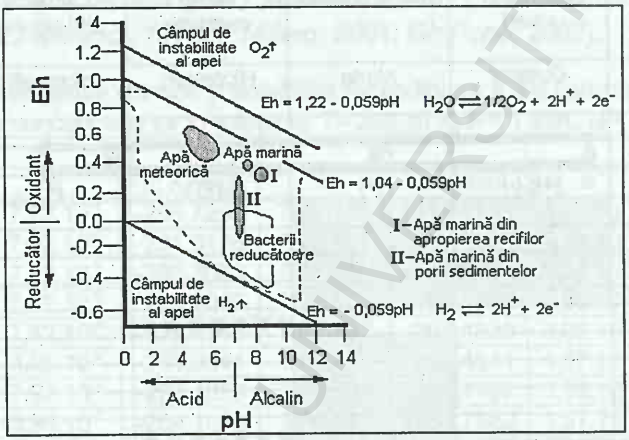


Figura IV.6. Condiţiile fizico-chimice ale principalelor sisteme hidrogeochimice (*N. Buzgar, 2000*).

IV.3. Rezultate. Discuţii

Pentru *procesele IV.1-a* şi *IV.2-a* au fost modelate funcţiile de $\triangle^{r.k}G^{o}_{298}$ = f (J, D, T, $[Na^{+}_{(aq)}]$, $[K^{+}_{(aq)}]$, $[Ca^{2+}_{(aq)}]$) la valori fixate ale celorlalţi parametri – relaţiile IV.1-b;c şi IV.2-b;c. Aceste date indică faptul că, în condiţii standard şi în ipoteza că procesele IV.1-a şi IV.2-a evoluează independent, probabilitatea termodinamică cea mai mare o are transformarea clinoptilolitului în feldspat potasic. Însă, conform relaţiilor IV.1-c şi IV.2-c, entalpiile libere de reacţie sunt funcţie de J, T, D, $[Na^{+}_{(aq)}]$, $[K^{+}_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, parametri care controlează în mod real probabilitatea de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic / analcim şi impun desfăşurarea în cuplaje a secvenţelor de reacţie.

IV.3-1. Transzeolitizarea clinoptilolitului

Dependenţele $\triangle^{r.1}G = f([Na^{+}_{(aq)}])$, la valori constante ale $[K^{+}_{(aq)}]$ şi J, indică tendinţe diferite de variaţie, liniare ($\triangle^{r.1}G$ = -6,828.$[Na^{+}_{(aq)}]$ - 453,69), în facies dulcicol – *tabelele IV.5;6*; *figura IV.7* – şi neliniare ($\triangle^{r.1}G$ = 2,32.$[Na^{+}_{(aq)}]^2$ - 13,788.$[Na^{+}_{(aq)}]$ - 452,73) în facies salmastru – *tabelul IV.7*; *figura IV.12*. În ambele faciesuri, $\triangle^{r.1}G$ scade concomitent cu creşterea $[Na^{+}_{(aq)}]$ în domeniul de

concentraţii investigat, ceea ce indică un efect favorabil asupra procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului. Acest efect este amplificat de creşterea forţei ionice care, în facies salmastru, se manifestă mai slab de la valori ale forţei ionice J ≥ 0,75. În facies dulcicol nu a fost evidenţiat un efect de diferenţiere similar produs de forţa ionică.

Tabelul IV.5. Valorile entalpiilor libere de reacţie în funcţie de forţa ionică a soluţiei, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies dulcicol). *Condiţii:* T = 298,15 K; p = 1 atm., D = 88,54; $[Ca^{2+}_{(aq)}] = 8{,}54.10^{-3}$ ioni.g / litru.

J		0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50
$[Na^+_{(aq)}]$; ioni.g / l	$[K^+_{(aq)}]$; ioni.g / l	$\Delta^{r.1}G^o_{298}$; kj / mol					
1,00	1	-457,17	-458,32	-459,23	-460,00	-460,67	-461,28
	1,25	-456,04	-457,22	-458,13	-458,89	-459,56	-460,18
	1,50	-455,13	-456,31	-457,22	-457,99	-458,66	-459,27
	1,75	-454,37	-455,55	-456,46	-457,22	-457,90	-458,51
	2,0	-453,71	-454,89	-455,79	-456,56	-457,23	-457,85
1,00	1,00	-457,14	-458,32	-459,23	-460,00	-460,67	-461,28
1,25		-459,35	-460,54	-461,44	-462,21	-462,88	-463,50
1,50		-461,16	-462,34	-463,25	-464,02	-464,69	-465,30
1,75		462,69	-463,87	-464,78	-465,54	-466,22	-466,83
2,00		464,01	-465,20	-466,10	-466,87	-467,54	-468,16

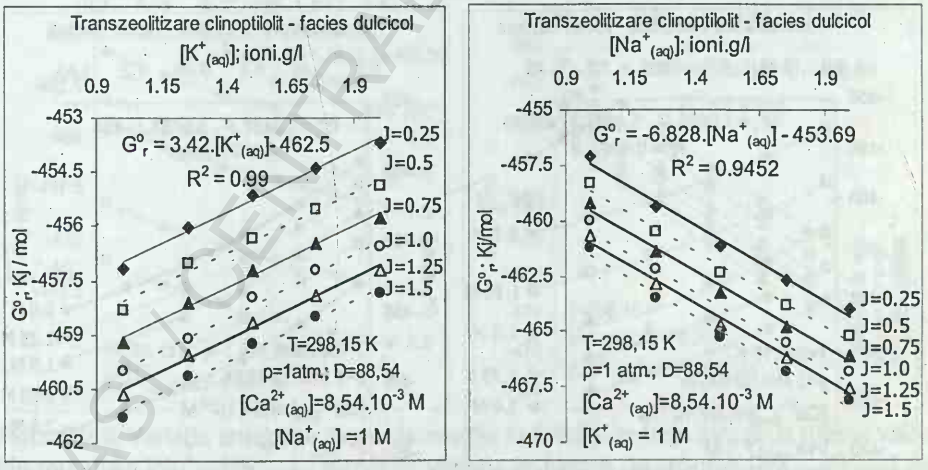


Figura IV.7. Variaţia entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$, la diferite valori ale forţei ionice, pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies dulcicol).

În *facies dulcicol*, $\Delta^{r.1}G$ variază, în raport cu variaţiile $[Na^+_{(aq)}]$, într-un interval de cca 5,47 Kj/mol, cuprins între limitele (-468,16) ÷ (-462,69) Kj/mol

(*tabelele IV.5;6*). În ipoteza că $[K^+_{(aq)}]$ = 1 (const.), pentru variaţii de 0,25 ioni.g/l ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, $\triangle^{r.1}G$ variază cu 1,32÷2,21 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[K^+_{(aq)}]$ = 1 ioni.g/l (const.), este cuprinsă între limitele 5,38÷8,84 Kj/mol, manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$, aparent independentă de variaţiile forţei ionice (*figura IV.18*).

Tabelul IV.6. Valorile entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies dulcicol). *Condiţii*: T = 298,15 K; p = 1 atm., D = 88,54; $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}]$; J = 0,6.

$Ca^{2+}_{(aq)}$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	2
$[Na^+_{(aq)}] = [K^+_{(aq)}]$	$\triangle^{r.1}G^o_{298}$; Kj / mol							
10^{-6}	-409,33	-403,63	-397,92	-392,21	-386,50	-380,79	-375,09	-373,37
10^{-5}	-420,75	-415,04	-409,33	-403,63	-397,92	-392,21	-386,50	-384,78
10^{-4}	-432,17	-426,46	-420,75	-415,04	-409,43	-403,63	-397,92	-396,20
10^{-3}	-443,58	-437,87	-432,16	-426,46	-420,75	-415,04	-409,33	-407,61
10^{-2}	-462,98	-457,27	-451,56	-445,85	-440,14	-434,44	-428,73	-427,01
10^{-1}	-466,41	-460,70	-456,00	-449,29	-443,58	-437,87	-432,16	-430,45
1	-477,83	-472,12	-466,41	-460,70	-455,60	-449,33	-443,58	-441,86
2	-481,26	-475,56	-469,85	-464,14	-458,43	-452,73	-447,02	-445,30

Concentraţiile: în ioni.g/litru.

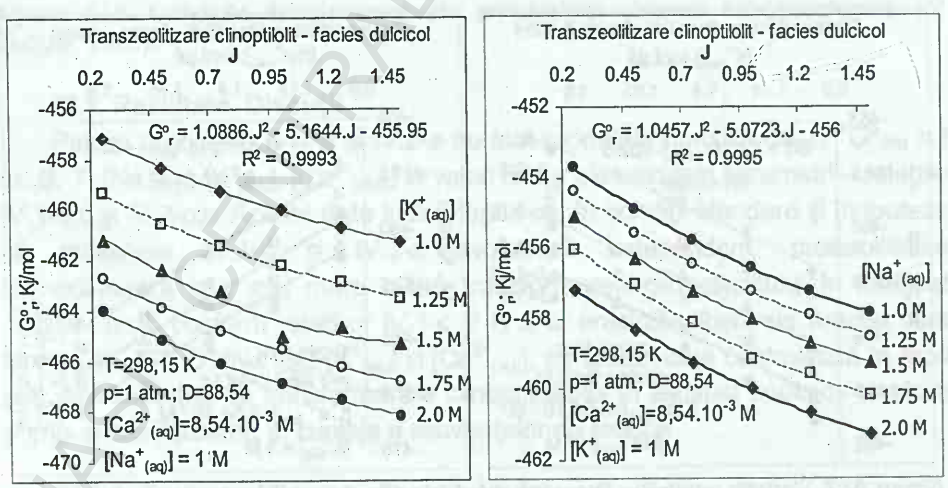


Figura IV.8. Variaţia entalpiilor libere de reacţie în funcţie de forţa ionică la diferite valori ale $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$, pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies dulcicol).

În *facies salmastru*, $\triangle^{r.1}G$ variază, în raport cu variaţiile $[Na^+_{(aq)}]$, într-un interval de cca 11,01 Kj/mol (aproape dublu decât intervalul de variaţie în facies

dulcicol), cuprins între limitele (-464,18) ÷ (-475,19) Kj/mol (*tabelul IV.7*) În ipoteza că $[K^+_{(aq)}]$ = 1 (const.), pentru variaţii de 0,25 ioni.g/l ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, $\triangle^{r.1}G$ variază cu 1,83÷2,21 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[K^+_{(aq)}]$ = 1 ioni.g/l (const.), este cuprinsă între limitele 5,32÷8,84 Kj/mol (similară cu rata de variaţie în faciesul dulcicol), manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$, aparent independentă de variaţiile forţei ionice (*figura IV.18*).

Dependenţele $\triangle^{r.1}G = f([K^+_{(aq)}])$, la valori constante ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi J, indică tendinţe diferite de variaţie, liniare ($\triangle^{r.1}G$ = 3,42.$[K^+_{(aq)}]$ - 462,50) în facies dulcicol – *tabelele IV.5;6*; *figura IV.7* – şi neliniare ($\triangle^{r.1}G$ = -1,1777.$[K^+_{(aq)}]^2$ + 6,9434.$[K^+_{(aq)}]$ - 469,93) în facies salmastru – *tabelul IV.7*; *figura IV.12*. În ambele faciesuri, $\triangle^{r.1}G$ creşte concomitent cu creşterea $[K^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii investigat, ceea ce indică un efect defavorabil asupra procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului. Acest efect este parţial atenuat de creşterea forţei ionice care, în facies salmastru, se manifestă mai slab de la valori ale forţei ionice J ≥ 0,75. În facies dulcicol nu a fost evidenţiat un efect de diferenţiere similar produs de forţa ionică.

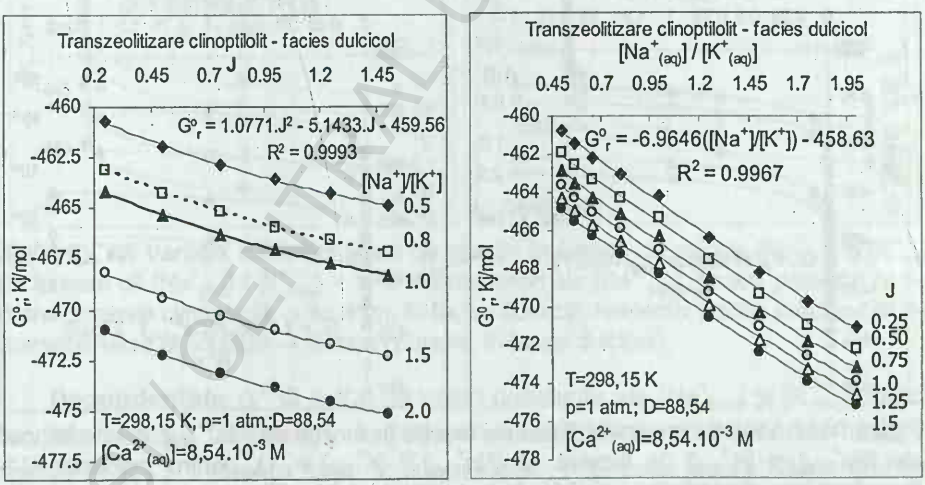


Figura IV.9. Variaţia entalpiilor libere de reacţie în funcţie de forţa ionică (la diferite valori ale raportului $[Na^+_{(aq)}]/[K^+_{(aq)}]$), respectiv variaţia în funcţie de raportul $[Na^+_{(aq)}]/[K^+_{(aq)}]$ (la diferite valori ale forţei ionice), pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies dulcicol).

În *facies dulcicol*, $\triangle^{r.1}G$ variază, în raport cu variaţiile $[K^+_{(aq)}]$, într-un interval de cca 7,57 Kj/mol, cuprins între limitele (-453,71) ÷ (-461,28) Kj/mol – *tabelul IV.5*. În ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ = 1 (const.), pentru variaţii de 0,25 ioni.g/l ale $[K^+_{(aq)}]$

în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, entalpia liberă de reacţie pentru procesul de transzeolitizare a clinoptilolitului în analcim variază cu 2,64÷4,52 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}] = 1$ ioni.g/l (const.), este cuprinsă între limitele 2,64÷4,52 Kj/mol, manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea $[K^+_{(aq)}]$, aparent independentă de variaţiile forţei ionice.

În *facies salmastru*, $\triangle^{r.1}G$ variază, în raport cu variaţiile $[K^+_{(aq)}]$, într-un interval de cca 7,58 Kj/mol (similar intervalului de variaţie în facies dulcicol), cuprins între limitele (-460,74) ÷ (-468,32) Kj/mol – *tabelul IV.7*. În ipoteza că $[Na^+_{(aq)}] = 1$ (const.), pentru variaţii de 0,25 ioni.g/l ale $[K^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, entalpia liberă de reacţie pentru procesul de transzeolitizare a clinoptilolitului în analcim variază cu 0,66÷1,10 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}] = 1$ ioni.g/l (const.), este cuprinsă între limitele 2,64÷4,40 Kj/mol (similară ratei de variaţie din facies dulcicol), manifestând o tendinţă descrescătoare.

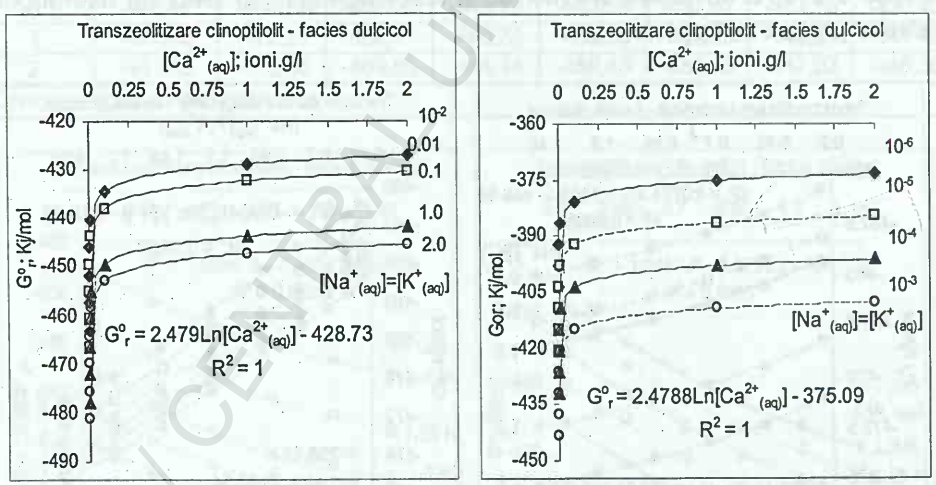


Figura IV.10. Variaţia entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, la diferite valori ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}] / [K^+_{(aq)}] = 1$), pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies ducicol).

Observaţii

1. Deşi diferenţele dintre valorile $\triangle^{r.1}G$ în cele două faciesuri sunt relativ mici (*tabelele IV.5;6;7*), totuşi se pare că sistemele hidrogeochimice cu apă sărată sunt mai favorabile transzeolitizării clinoptilolitului.

2. În ambele faciesuri, ratele de variaţie ale $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ sunt mai mici decât ratele de variaţie în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$ (*figura IV.18*), ceea ce ar

putea indica faptul că efectul de retardare a procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului manifestat de $[K^+_{(aq)}]$ este mai slab decât efectul favorizant manifestat de $[Na^+_{(aq)}]$. Această observaţie trebuie analizată cu prudenţă în contextul variaţiei simultane a $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ cu alţi factori fizico-chimici.

3. Influenţa $[K^+_{(aq)}]$ asupra transzeolitizării clinoptilolitului, în ambele faciesuri, este antagonistă influenţei manifestate de $[Na^+_{(aq)}]$, însă dependenţele $\triangle^{r.1}G = f([K^+_{(aq)}])$ şi dependenţele $\triangle^{r.1}G = f([Na^+_{(aq)}])$ (*figurile IV.7;12*) nu sunt simetrice.

4. Atât în facies dulcicol, cât şi în facies salmastru, creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ favorizează transzeolitizarea clinoptilolitului, iar creşterea $[K^+_{(aq)}]$ are un efect defavorabil, de retrogradare a procesului.

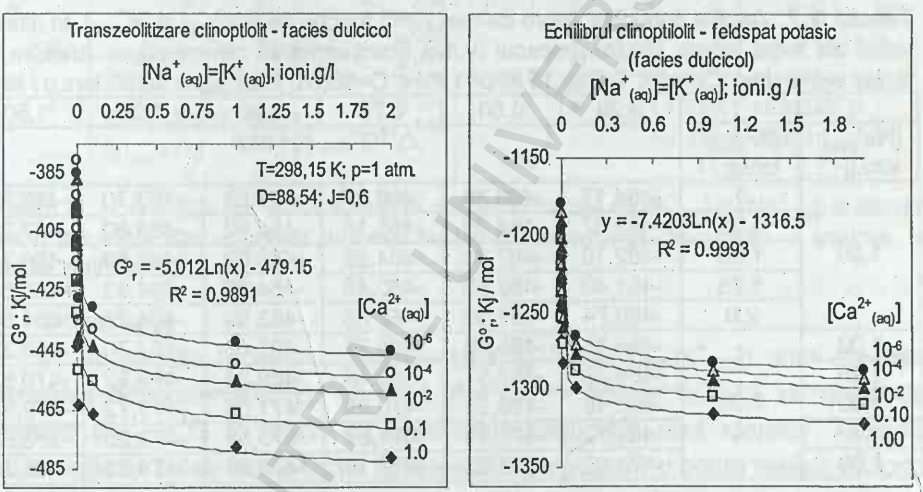


Figura IV.11. Variaţia entalpiilor libere de reacţie în funcţie de valorile $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}] / [K^+_{(aq)}] = 1$) la diferite valori ale $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies ducicol), respectiv pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → feldspat potasic, în facies dulcicol).

Dependenţele $\triangle^{r.1}G = f(J)$, la valori constante ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$, indică tendinţe similare de variaţie, neliniare în ambele faciesuri – *tabelele IV.5;6;7; figurile IV.8;13.* Influenţa forţei ionice asupra $\triangle^{r.1}G$ este favorabilă, în ambele faciesuri fiind evidenţiată o scădere a $\triangle^{r.1}G$ concomitent cu creşterea forţei ionice în intervalul de variaţie investigat. Această influenţă trebuie însă analizată în contextul variaţiei celorlalţi factori (în special $[Na^+_{(aq)}]$, $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$) pentru a putea explica evoluţia diferită a transzeolitizării clinoptilolitului în cele două tipuri faciesuri.

În ambele faciesuri, $\triangle^{r.1}G$ scade concomitent cu creşterea forţei ionice, efectul fiind aparent amplificat de creşterea $[K^+_{(aq)}]$ (*figurile IV.8;13*), variaţiile

$\triangle^{r.1}G$ fiind cel mai probabil neliniare (în facies dulcicol: $\triangle^{r.1}G = 1,0886.J^2 - 5,1644.J - 455,95$, iar în facies salmastru: $\triangle^{r.1}G = 1,0886.J^2 - 5,1656.J - 462,99$; în ipoteza că J şi $[K^+_{(aq)}]$ variază asincron, iar $[Na^+_{(aq)}] = 1,00$ ioni.g/l invariant). În facies salmastru, efectul $[K^+_{(aq)}]$ pare să se manifeste ceva mai intens de la concentraţii >1,50 ioni.g/l. În facies dulcicol, un efect similar nu a putut fi evidenţiat. Similar, efectul favorabil manifestat de forţa ionică asupra $\triangle^{r.1}G$ este amplificat, în ambele faciesuri, de creşterea $[Na^+_{(aq)}]$, variaţiile $\triangle^{r.1}G$ fiind de asemenea neliniare (în facies dulcicol: $\triangle^{r.1}G = 1,0457.J^2 - 5,0723.J - 456,00$, iar în facies salmastru: $\triangle^{r.1}G = 1,0571.J^2 - 5,1254.J - 462,98$; în ipoteza că J şi $[Na^+_{(aq)}]$ variază asincron, iar $[K^+_{(aq)}] = 1,00$ ioni.g/l, invariant).

Tabelul IV.7. Valorile entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$, la diferite valori ale forţei ionice, pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies salmastru). *Condiţii:* T=298,15 K; p=1 atm., D=88,54; $[Ca^{2+}_{(aq)}] = 5.10^{-4}$ ioni.g / litru.

J		0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50
$[Na^+_{(aq)}]$; ioni.g / l	$[K^+_{(aq)}]$; ioni.g / l	$\triangle^{r.1}G^o_{298}$; Kj / mol					
1,00	1	-464,17	-465,36	-466,27	-467,03	-467,70	-468,32
	1,25	-463,07	-464,25	-465,16	-465,92	-466,60	-467,21
	1,50	-462,16	-463,35	-464,26	-465,02	-465,69	-466,31
	1,75	-461,40	-462,58	-463,49	-464,26	-464,93	-465,54
	2,0	-460,74	-461,92	-462,83	-463,59	-464,27	-464,88
1,00	1,00	-464,18	-465,36	-466,27	-467,03	-467,70	-468,32
1,25		-466,39	-467,57	-468,48	-469,24	-469,92	-470,53
1,50		-468,19	-469,38	-470,29	-471,05	-471,72	-472,34
1,75		-469,72	-470,91	-471,81	-473,58	-473,25	-473,87
2,00		-471,05	-472,23	-473,14	-473,90	-474,58	-475,19

În *facies dulcicol* (*figura IV.8*), în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ sunt constante, pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, entalpia liberă de reacţie pentru procesul de transzeolitizare a clinoptilolitului în analcim variază cu 0,61÷1,15 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu J, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ sunt constante, este cuprinsă între limitele 2,44÷4,60 Kj/mol, manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea J, aparent independentă de variaţiile $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$.

În *facies salmastru* (*figura IV.13*), în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ sunt constante, pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, entalpia liberă de reacţie pentru procesul de transzeolitizare a clinoptilolitului în analcim variază cu 0,60÷1,20 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu J, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ sunt constante, este cuprinsă între limitele 2,45÷4,80 Kj/mol (similară cu rata de variaţie din facies dulcicol),

manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea J, aparent independentă de variaţiile $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$.

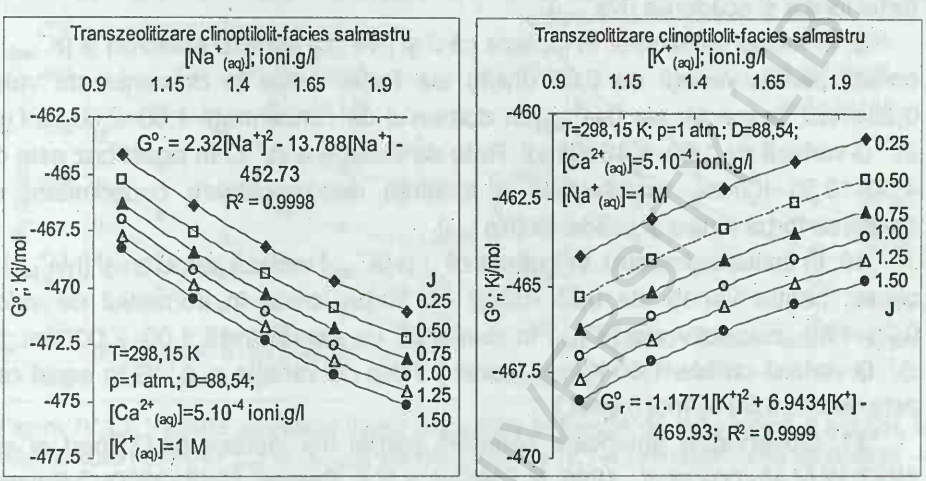


Figura IV.12. Variaţia entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$, la diferite valori ale forţei ionice, pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies salmastru).

Observaţii

5. În ambele faciesuri, dependenţele $\triangle^{r.1}G = f(J, [K^+_{(aq)}])$ sunt aproape simetrice dependenţelor $\triangle^{r.1}G = f(J, [Na^+_{(aq)}])$ – *figurile IV.8;13*, iar ratele de variaţie ale $\triangle^{r.1}G$ în raport cu parametrii menţionaţi sunt identice. Această observaţie ar putea indica faptul că diferenţierea pe care o poate realiza de forţa ionică în cele două faciesuri asupra evoluţiei procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului este minoră.

6. Efectele de amplificare relativă a influenţei forţei ionice asupra $\triangle^{r.1}G$, manifestate de variaţiile asincrone ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ sunt diferite, în sensul că amplificarea produsă de $[K^+_{(aq)}]$ este mai redusă decât cea manifestată de $[Na^+_{(aq)}]$. În opinia noastră, aceasta ar putea avea doar un caracter aparent.

7. În facies dulcicol, în ipoteza că J şi $[K^+_{(aq)}]$ variază asincron şi $[Na^+_{(aq)}]$ = const., pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, respectiv ale $[K^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, $\triangle^{r.1}G$ variază cu cca 1,60 Kj/mol (const.). Rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în acest caz este de cca 6,50 Kj/mol (const.).

8. În facies dulcicol, în ipoteza că J şi $[Na^+_{(aq)}]$ variază asincron şi $[K^+_{(aq)}]$ = const., pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, respectiv ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l,

$\triangle^{r.1}G$ variază cu 0,14÷1,54 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în acest caz este de 0,58÷6,16 Kj/mol, manifestând o tendinţă crescătoare concomitent cu creşterea forţei ionice şi scăderea $[Na^+_{(aq)}]$.

9. În facies salmastru, în ipoteza că J şi $[Na^+_{(aq)}]$ variază asincron şi $[K^+_{(aq)}]$ = const., pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, respectiv ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, $\triangle^{r.1}G$ variază cu 1,00÷3,40 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în acest caz este de 4,00÷13,56 Kj/mol, manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea forţei ionice şi scăderea $[Na^+_{(aq)}]$.

10. În facies salmastru, în ipoteza că J şi $[K^+_{(aq)}]$ variază asincron şi $[Na^+_{(aq)}]$ = const., pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, respectiv ale $[K^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, $\triangle^{r.1}G$ variază cu cca 1,60 Kj/mol (const.). Rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în acest caz este de cca 6,50 Kj/mol (const.).

11. Observaţiile anterioare confirmă parţial trei ipoteze (*D.D.Eberl et al., 1993; W.M.Murphy et al., 1996; R.T.Wilkin şi H.L. Barnes, 1998; 2000; D.Savage et al., 2001; D.Bulgariu, 2002; D.A.Sverjensky, 2003*):

(**a**) diferenţierea realizată de forţa ionică asupra transzeolitizării clinoptilolitului poate fi semnificativă doar în contextul unor variaţii simultane şi asincrone cu $[K^+_{(aq)}]$ şi / sau $[Na^+_{(aq)}]$ (probabil şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$);

(**b**) în procesele de transzeolitizare a clinoptilolitului (probabil şi a heulanditului), dinamica $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ (probabil şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$) are un rol esenţial;

(**c**) variaţia $[K^+_{(aq)}]$ amplifică doar aparent efectul forţei ionice asupra transzeolitizării clinoptilolitului atât în facies dulcicol, cât şi în facies salmastru.

Dependenţele $\triangle^{r.1}G = f(J; [K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}])$, în ambele faciesuri, au variaţii neliniare similare (în facies dulcicol: $\triangle^{r.1}G = 1{,}0771.J^2 - 5{,}1433.J - 459{,}56$; în facies salmastru: $\triangle^{r.1}G = 1{,}0886.J^2 - 5{,}1656.J - 462{,}99$) (*figurile IV.9;14*). $\triangle^{r.1}G$ scade concomitent cu forţa ionică, efectul fiind amplificat de creşterea raportului $[K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]$. Se poate observa faptul că efectul de amplificare manifestat de raportul $[K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]$ este mai intens de la o valoare ≥ 1.

Dependenţele $\triangle^{r.1}G = f([K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]; J)$, în ambele faciesuri, au variaţii liniare similare (în facies dulcicol: $\triangle^{r.1}G = -6{,}9646.([K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]) - 458{,}63$; în facies salmastru: $\triangle^{r.1}G = -6{,}9627.([K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]) - 457{,}45$) (*figurile IV.9;14*). $\triangle^{r.1}G$ scade concomitent cu creşterea raportului $[K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]$, efectul fiind amplificat de creşterea forţei ionice. Se poate observa faptul că efectul de amplificare manifestat de raportul $[K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]$ asupra dependenţelor $\triangle^{r.1}G=f(J)$ este mai intens decât cel manifestat de J asupra dependenţelor $\triangle^{r.1}G = f([K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}])$.

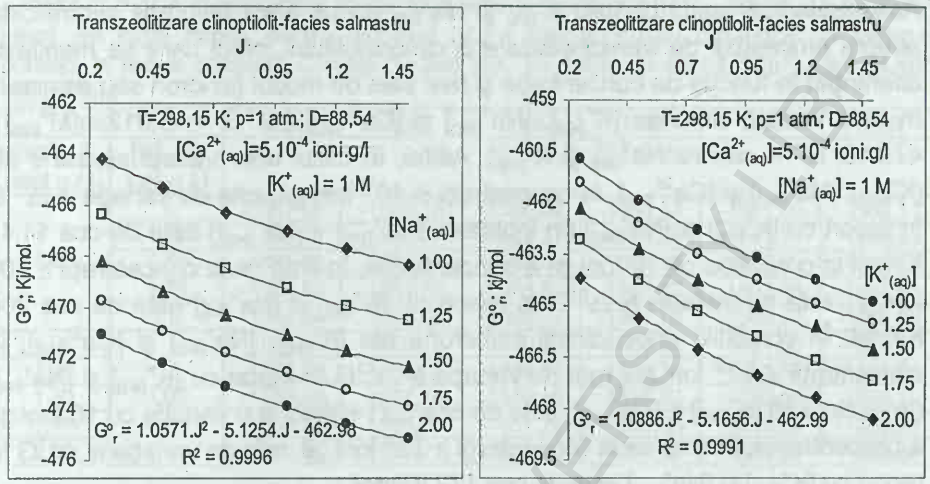


Figura IV.13. Variaţia entalpiilor libere de reacţie în funcţie de forţa ionică a soluţiei, la diferite valori ale $[Na^{+}_{(aq)}]$ şi $[K^{+}_{(aq)}]$, pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies salmastru).

Dependenţele $\triangle^{r.1}G = f([Ca^{2+}_{(aq)}])$, în facies dulcicol, indică o creştere exponenţială a $\triangle^{r.1}G$ concomitent cu creşterea $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, într-un interval de 107,87 Kj/mol, cuprins între limitele (-373,37) ÷ (-481,26) Kj / mol (*tabelul IV.6; figurile IV.10;11*). Aceasta indică un efect defavorabil relativ puternic manifestat de creşterea $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ asupra procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului, care se manifestă însă diferenţiat în funcţie de concentraţie. Astfel, la $[Ca^{2+}_{(aq)}] < 10^{-2}$ ioni.g/l (în ipoteza că $[K^{+}_{(aq)}] = [Na^{+}_{(aq)}]$), rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ este de cca 5,71 Kj/mol, la o variaţie a $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ cu 10 ioni.g/l, în timp ce, la concentraţii $[Ca^{2+}_{(aq)}] > 10^{-2}$ ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ este de cca 200 Kj/mol, la o variaţie a $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ cu 10 ioni.g/l).

Efectul defavorabil manifestat de variaţia $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ asupra procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului este parţial atenuat de creşterea sincronă a $[K^{+}_{(aq)}]$ şi $[Na^{+}_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[K^{+}_{(aq)}] = [Na^{+}_{(aq)}]$), influenţa acestora manifestându-se de asemenea diferenţiat în funcţie de concentraţie. Astfel, la concentraţii $[K^{+}_{(aq)}] = [Na^{+}_{(aq)}] = 10^{-6} \div 10^{-2}$ ioni.g / l, rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ este mai mică ($\triangle^{r.1}G = 2{,}4788.\ln[Ca^{2+}_{(aq)}] - 375{,}09$), în timp ce, la concentraţii $[K^{+}_{(aq)}] = [Na^{+}_{(aq)}] > 10^{-2}$ ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ este mult mai mare ($\triangle^{r.1}G = 2{,}479.\ln[Ca^{2+}_{(aq)}] - 428{,}73$).

Dependenţele $\triangle^{r.1}G = f([K^{+}_{(aq)}]=[Na^{+}_{(aq)}])$, în facies dulcicol (*tabelul IV.6; figurile IV.10;11*), indică o tendinţă de scădere exponenţială a $\triangle^{r.1}G$ concomitent cu creşterea sincronă a $[K^{+}_{(aq)}]$ şi $[Na^{+}_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[K^{+}_{(aq)}] = [Na^{+}_{(aq)}]$).

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

Aceasta indică faptul că ionii $K^+_{(aq)}$ şi $Na^+_{(aq)}$ au un efect favorabil semnificativ asupra procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului, efect care se manifestă diferenţiat în funcţie de concentraţie şi mai ales de modul (sincron sau asincron) în care variază simultan $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ ($\triangle^{r.1}G = -5{,}012.\ln[M^+_{(aq)}] - 479{,}15$; M^+ – cationii $Na^+_{(aq)}$ şi $K^+_{(aq)}$). Astfel, în cazul unor variaţii sincrone ale $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, la concentraţii $\leq 10^{-2}$ ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}]$) este de cca 11,42 Kj/mol la o variaţie cu 10 ioni.g/l a concentraţiei, în timp ce la concentraţii $\geq 10^{-2}$ ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$ este de cca 200 Kj/mol. În condiţiile unor variaţii asincrone ale $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, la concentraţii $\leq 10^{-2}$ ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}]$) este de cca 5,71 Kj/mol la o variaţie cu 10 ioni.g/l a concentraţiei, în timp ce la concentraţii $\geq 10^{-2}$ ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$ este de cca 172 Kj/mol.

Efectul favorabil asupra procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului, manifestat de variaţiile $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$, este parţial atenuat de creşterea $[Ca^{2+}_{(aq)}]$. Această influenţă se manifestă cu o intensitate ceva mai mare la concentraţii ale $Ca^{2+}_{(aq)} > 10^{-2}$ ioni.g/l, ceea ce se reflectă cel mai bine în micşorarea ratei de variaţie a $\triangle^{r.1}G$ şi limitarea domeniului de variaţie a entalpiei libere de reacţie.

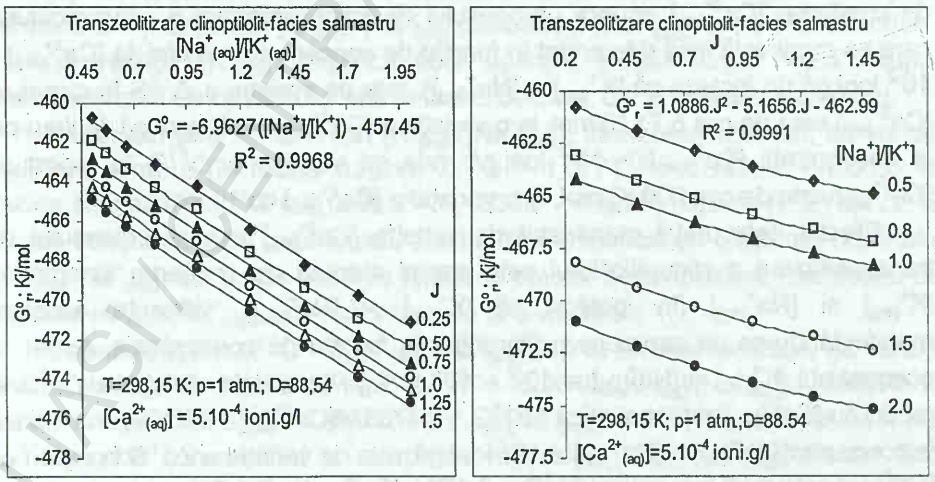


Figura IV.14. Variaţia entalpiei libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ / $[K^+_{(aq)}]$ la diferite valori ale forţei ionice, respectiv în funcţie de forţa ionică a soluţiei la diferite valori ale $[Na^+_{(aq)}]$ / $[K^+_{(aq)}]$, pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim, în facies salmastru).

Tabelul IV.8. Valorile entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$, la diferite valori ale forţei ionice, pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → feldspat potasic, în facies dulcicol). *Condiţii:* T=298,15K; p= 1atm., D=88,54; $[Ca^{2+}_{(aq)}]=8,54.10^{-3}$ ioni.g / litru.

J		0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50
$[Na^+_{(aq)}]$; ioni.g / l	$[K^+_{(aq)}]$; ioni.g / l	$\triangle^{r.2}G^o_{298}$; Kj / mol					
1,00	1	-1557,66	-1559,15	-1560,06	-1560,83	-1561,50	-1562,11
	1,25	-1560,18	-1561,37	-1562,27	-1563,04	-1563,71	-1564,33
	1,50	-1561,99	-1563,17	-1564,08	-1564,85	-1565,52	-1566,13
	1,75	-1563,52	-1564,70	-1565,61	-1566,37	-1567,05	-1567,66
	2,0	-1564,84	-1566,03	-1566,93	-1567,70	-1568,37	-1568,99
1,00	1,00	-1557,66	-1559,15	-1560,06	-1560,83	-1561,50	-1562,11
1,25		-1556,87	-1558,05	-1558,96	-1559,72	-1560,39	-1561,01
1,50		-1555,96	-1557,14	-1558,05	-1558,82	-1559,49	-1560,10
1,75		-1555,20	-1556,38	-1557,29	-1558,05	-1558,73	-1559,34
2,00		-1554,54	-1555,72	-1556,62	-1557,39	-1558,06	-1558,68

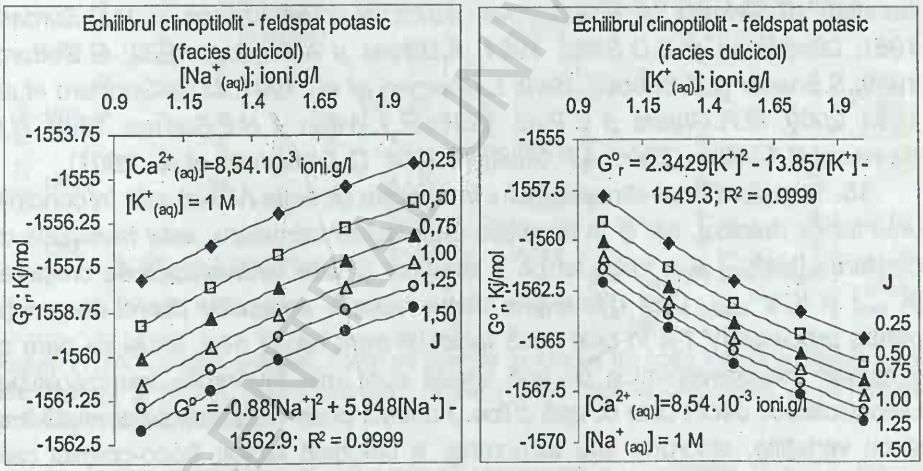


Figura IV.15. Variaţia entalpiei libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ şi respectiv $[K^+_{(aq)}]$ la diferite valori ale forţei ionice, pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → feldspat potasic, în facies dulcicol).

Observaţii

12. Variaţiile $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$ intervin ca factori limitativi ai dependenţelor $\triangle^{r.1}G = f([Ca^{2+}_{(aq)}])$ şi invers, însă influenţele reciproce ale acestor parametri sunt diferite, nesimetrice şi antagoniste. În opinia noastră, modul de variaţie a gradienţilor de concentraţie corespunzători cationilor $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, respectiv valoarea raportului $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ / $([K^+_{(aq)}]+[Na^+_{(aq)}])$, vor avea un rol determinant în evoluţia procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului.

13. Creşterea $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi / sau $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, indiferent dacă este vorba de variaţii sincrone sau asincrone, nu influenţează indefinit procesul de transzeolitizare a clinoptilolitului. Creşterea sau descreşterea $\triangle^{r.1}G$ se realizează până la anumite valori limită impuse, pe de o parte, de modul de variaţie (sincron sau asincron) a concentraţiilor celor trei cationi şi, pe de altă parte, de valoarea raportului $[Ca^{2+}_{(aq)}] / ([K^+_{(aq)}]+[Na^+_{(aq)}])$.

14. Modul specific în care forţa ionică a soluţilor şi concentraţiile cationilor $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ influenţează dinamica procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului ar putea indica faptul că acest proces este defavorizat (inhibat sau atenuat) atât în facies dulcicol corespunzător unor bazine închise cu ape stagnante, bicarbonatat-sulfatice cu un conţinut ridicat de Ca^{2+} şi SO_4^{2-}, cât şi în facies hipersalin corespunzător unor bazine închise sau semiînchise cu ape stagnante (v. *tabelul IV.4* şi *anexa*). Această observaţie este parţial concordantă cu rezultatele studiilor mineralogico-petrografice şi experimentale existente în literatură (*B.Aleksiev şi E.G.Djurova, 1975; N.G.Rattermann şi R.C.Surdam, 1981; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A.Bărbat şi Al.Marton, 1989; G.Gottardi, 1989; S.Bosnar şi B.Subotič, 1999; L.Ghergari et al., 1991; M.de'Gennaro et al., 1993; 2000; M.R.Ghiara şi C.Petti, 1996; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1998; H.L. Barnes şi R.T.Wilkin, 2000; A.F.Gualtieri, 2001; D.T.Vaniman et al., 2001*).

15. Transformarea clinoptilolitului în analcim (*reacţia IV.1-a*) atât în condiţiile unui facies dulcicol, cât şi în condiţiile unui facies salmastru, este favorizată de creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ şi a forţei ionice a soluţiilor şi este defavorizată de creşterea $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$. Deşi diferenţele dintre valorile entalpiilor libere de reacţie pentru *procesul IV.1-a* în cele două faciesuri sunt relativ mici, totuşi se pare că sistemele hidrogeochimice cu apă sărată sunt mai favorabile transzeolitizării clinoptilolitului, decât cele cu apă dulce. Această observaţie trebuie corelată însă şi cu variaţiile, sincrone sau asincrone, a celorlalţi factori fizico-chimici care intervin în dinamica transzeolitizării clinoptilolitului.

IV.3-2. Transformarea clinoptilolit → feldspat potasic

Dependenţele $\triangle^{r.2}G = f([Na^+_{(aq)}])$, la valori constante ale $[K^+_{(aq)}]$ şi J, indică tendinţe similare de variaţie, neliniare în ambele tipuri de faciesuri (în facies dulcicol – *tabelele IV.9;10; figura IV.15*: $\triangle^{r.2}G = -0{,}88.[Na^+_{(aq)}]^2 + 5{,}9488.[Na^+_{(aq)}] - 1562{,}9$; în facies salmastru – *tabelul IV.9; figura IV.19*: $\triangle^{r.2}G = -\ 1{,}1771.[Na^+_{(aq)}]^2 + 6{,}9514.[Na^+_{(aq)}] - 157$). În ambele faciesuri, $\triangle^{r.2}G$ creşte concomitent cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii investigat, ceea ce indică un efect defavorabil asupra procesului de transformare a clinoptilolitului în feldspat

potasic. Acest efect este parţial diminuat de creşterea forţei ionice care, în ambele faciesuri, se manifestă mai slab de la valori ale forţei ionice J ≥ 0,75.

În *facies dulcicol*, $\triangle^{r.2}G$ variază, în raport cu variaţiile $[Na^+_{(aq)}]$, într-un interval de cca 7,57 Kj/mol, cuprins între limitele (-1554,54) ÷ (-1562,11) Kj/mol (*tabelul IV.10; figura IV.15*). În ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = 1$ (const.), pentru variaţii de 0,25 ioni.g/l ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, $\triangle^{r.2}G$ variază cu 0,60÷1,10 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = 1$ ioni.g/l (const.), este cuprinsă între limitele 2,64÷4,40 Kj/mol, manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$, aparent independentă de variaţiile forţei ionice.

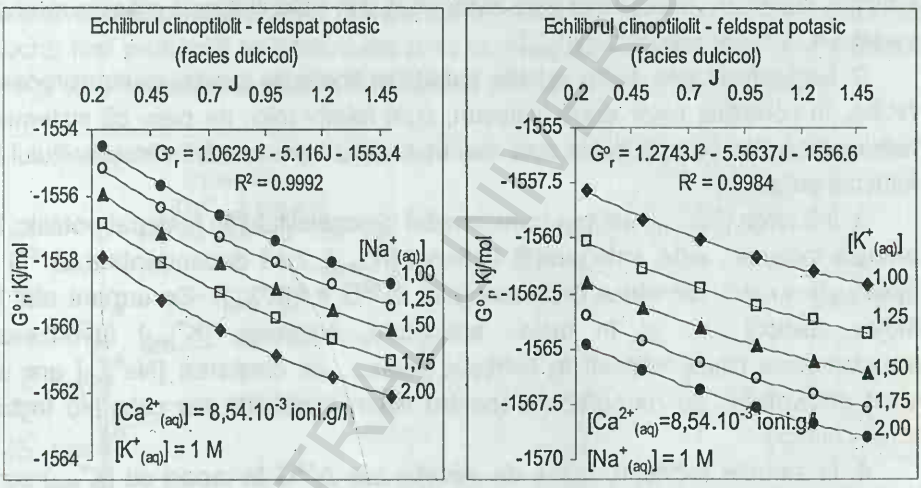


Figura IV.16. Variaţia entalpiei libere de reacţie în funcţie de forţa ionică la diferite valori ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$, pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → în feldspat potasic, în facies dulcicol).

În *facies salmastru*, $\triangle^{r.2}G$ variază, în raport cu variaţiile $[Na^+_{(aq)}]$, într-un interval de cca 7,58 Kj/mol (similar intervalului de variaţie din facies dulcicol), cuprins între limitele (-1561,57) ÷ (-1569,15) Kj/mol (*tabelul IV.9; figura IV.19*). În ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = 1$ (const.), pentru variaţii de 0,25 ioni.g/l ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, $\triangle^{r.2}G$ variază cu 0,66÷1,10 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = 1$ ioni.g/l (const.), este cuprinsă între limitele 2,64÷4,40 Kj/mol (similară cu rata de variaţie din faciesul dulcicol), manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$, aparent independentă de variaţiile forţei ionice.

Dependenţele $\triangle^{r.2}G = f([K^+_{(aq)}])$, la valori constante ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi J, indică tendinţe de variaţie neliniare în ambele tipuri de faciesuri (în facies dulcicol –

tabelul IV.9; figura IV.15: $\triangle^{r.2}G = 2{,}3429.[K^+_{(aq)}]^2 - 13{,}857.[K^+_{(aq)}] - 1549{,}3$; în facies salmastru – *tabelul IV.11; figura IV.17*: $\triangle^{r.2}G = 2{,}3429.[K^+_{(aq)}]^2 - 13{,}857.[K^+_{(aq)}] - 1555{,}6$). În ambele faciesuri, $\triangle^{r.2}G$ scade concomitent cu creşterea $[K^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii investigat, ceea ce indică un efect favorabil asupra procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului. Acest efect este parţial amplificat de creşterea forţei ionice care, în ambele faciesuri, se manifestă mai slab de la valori ale forţei ionice $J \geq 0{,}75$.

Observaţii

1. Transformarea clinoptilolitului în feldspat (*procesul IV.2-a*) atât în facies dulcicol, cât şi în facies salmastru, este favorizată de creşterea $[K^+_{(aq)}]$ şi a forţei ionice a soluţiilor. Acest lucru este evidenţiat prin valoarea mai mare a ratei de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$.

2. Deşi diferenţele dintre valorile entalpiilor libere de reacţie pentru *procesul IV.2-a*, în condiţiile celor două faciesuri, sunt relativ mici, se pare că sistemele hidrogeochimice cu apă dulce sunt mai favorabile transformării clinoptilolitului în feldspat potasic.

3. Influenţa $[Na^+_{(aq)}]$ asupra transformării clinoptilolitului în feldspat potasic, în ambele faciesuri, este antagonistă variaţiei $[K^+_{(aq)}]$, însă dependenţele $\triangle^{r.2}G = f([Na^+_{(aq)}])$ nu sunt simetrice dependenţelor $\triangle^{r.2}G = f([K^+_{(aq)}])$. Ca urmare atât în facies dulcicol, cât şi în facies salmastru, creşterea $[K^+_{(aq)}]$ favorizează transformarea clinoptilolitului în feldspat potasic, iar creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ are un efect defavorabil, de retrogradare (pentru valori constante ale celorlalţi factori fizico-chimici).

4. În ambele faciesuri, ratele de variaţie ale $\triangle^{r.2}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ sunt mai mari decât ratele de variaţie în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$, ceea ce ar putea indica faptul că efectul de retrogradare a procesului de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic, manifestat de $[Na^+_{(aq)}]$, este mai slab decât efectul favorizant manifestat de $[K^+_{(aq)}]$ asupra aceluiaşi proces. Această observaţie trebuie analizată cu prudenţă în contextul variaţiei simultane a $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ cu variaţiile altor factori fizico-chimici.

5. Influenţele manifestate de $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ asupra celor două procese de transformare a clinoptilolitului sunt antagoniste. Astfel, în ambele faciesuri, procesul de transzeolitizare a clinoptilolitului este favorizat de creşterea $[Na^+_{(aq)}]$, în timp ce transformarea clinoptilolitului în feldspat potasic este favorizată de creşterea $[K^+_{(aq)}]$.

7. Ţinând cont de valorile entalpiilor libere de reacţie şi de ratele de variaţie ale $\triangle^{r.1}G$ şi $\triangle^{r.2}G$ în raport cu variaţiile individuale ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ pentru cele două procese de transformare a clinoptilolitului, rezultă că, în ambele

faciesuri, probabilitatea mai mare o are transformarea clinoptilolitului în feldspat potasic. În funcţie de modul de variaţie a $[Na^{+}_{(aq)}]$ şi $[K^{+}_{(aq)}]$ în raport cu ceilalţi factori fizico-chimici, de la un facies la altul, pot să apară diferenţieri mai mari sau mai mici ale coeficienţilor de competitivitate corespunzători celor două procese.

8. Conform datelor mineralogico-petrografice (*capitolul IV, volumul I*), în *procesul IV.2-a* produsul final (principal) al transformării clinoptilolitului poate fi reprezentat prin sanidină sau ortoclaz. În calculele efectuate s-a ţinut cont de valorile funcţiilor termodinamice specifice ale celor doi termeni. Modelările experimentale efectuate asupra sistemelor sticlă vulcanică / soluţie şi feldspat / soluţie au condus la rezultate neconcordante, într-o anumită măsură, cu observaţia formulată anterior, în sensul că, cel puţin pentru condiţiile noastre de lucru, mai probabilă ar fi formarea unui feldspat plagioclaz autigen (*v. capitolele VII şi VIII*). Majoritatea studiilor indică însă formarea unui feldspat potasic.

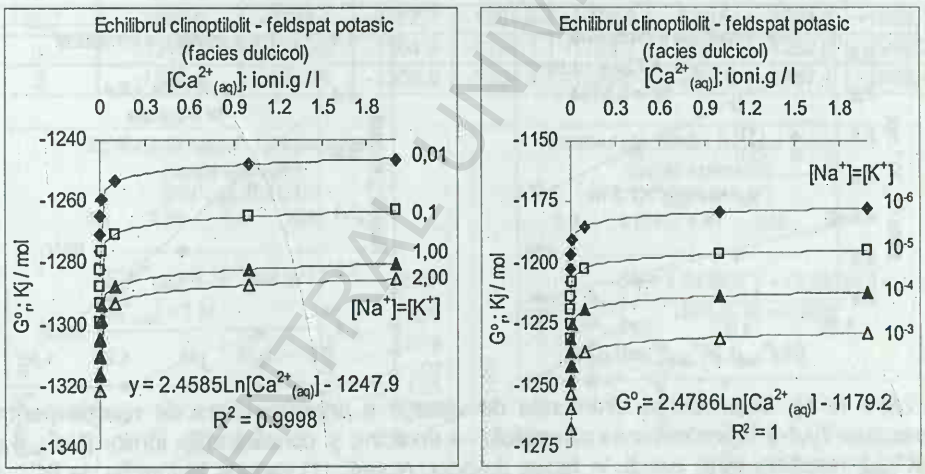
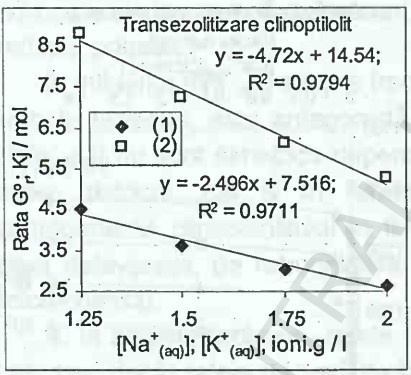


Figura IV.17. Varaţiile entalpiei libere de reacţie în funcţie de $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ la diferite valori ale $[Na^{+}_{(aq)}]$ şi $[K^{+}_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[Na^{+}_{(aq)}] = [K^{+}_{(aq)}]$, pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → feldspat potasic, în facies dulcicol).

Dependenţele $\triangle^{r.2}G = f(J)$, la valori constante ale $[Na^{+}_{(aq)}]$ şi $[K^{+}_{(aq)}]$, indică tendinţe similare de variaţie, neliniare în ambele faciesuri – *tabelele IV.9;10; figurile IV.16;21;22.* Influenţa forţei ionice asupra $\triangle^{r.2}G$ este favorabilă, în ambele faciesuri fiind evidenţiată o scădere a $\triangle^{r.2}G$ concomitent cu creşterea forţei ionice în intervalul de variaţie investigat. Această influenţă trebuie discutată însă în contextul variaţiei celorlalţi factori (în special $[Na^{+}_{(aq)}]$, $[K^{+}_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$) pentru a se putea explica evoluţia diferită a procesului de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic în cele două faciesuri.

Tabelul IV.9. Valorile entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$, la diferite valori ale forţei ionice, pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → feldspat potasic, în facies salmastru). Condiţii: T = 298,15 K; p = 1 atm., D = 88,54; $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ = 5.10^{-4} ioni.g / litru.

J		0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50
$[Na^+_{(aq)}]$; ioni.g / l	$[K^+_{(aq)}]$; ioni.g / l	$\triangle^{r.2}G^o_{298}$; Kj / mol					
1,00	1	-1565,01	-1566,19	-1567,10	-1567,86	-1568,53	-1569,15
	1,25	-1567,22	-1568,40	-1569,31	-1570,07	-1570,75	-1571,36
	1,50	-1569,03	-1570,21	-1571,12	-1571,88	-1572,55	-1573,17
	1,75	-1570,56	-1571,74	-1572,64	-1573,41	-1574,08	-1574,70
	2,0	-1571,88	-1573,06	-1573,97	-1574,73	-1575,41	-1576,02
1,00	1,00	-1565,01	-1566,19	-1567,10	-1567,86	-1568,53	-1569,15
1,25		-1563,90	-1565,08	-1565,99	-1566,75	-1567,43	-1568,04
1,50		-1563,00	-1564,18	-1565,09	-1565,85	-1566,52	-1567,14
1,75		-1562,23	-1563,41	-1564,32	-1565,09	-1565,76	-1566,37
2,00		-1561,57	-1562,75	-1563,66	-1564,42	-1565,10	-1565,71



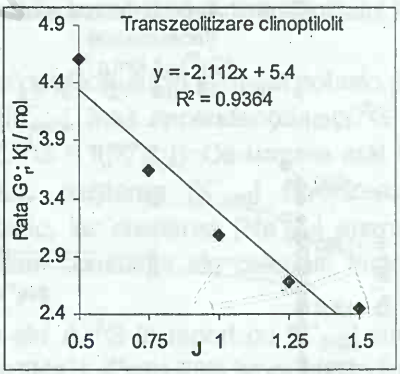


Figura IV.18. Dependenţa dintre rata de variaţie a entalpiei libere de reacţie pentru *procesul IV.1-a* (transformarea clinoptilolit → analcim) şi concentraţiile ionilor $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$, respectiv forţa ionică, în facies dulcicol. *Notaţii*: (1) variaţia în funcţie de $[K^+_{(aq)}]$; (2) variaţia în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$.

În ambele faciesuri, $\triangle^{r.2}G$ scade concomitent cu creşterea forţei ionice (*figurile IV.16;21;22*), efectul fiind aparent amplificat de creşterea $[Na^+_{(aq)}]$, variaţiile $\triangle^{r.2}G$ fiind cel mai probabil neliniare (în facies dulcicol – *figura IV.16*: $\triangle^{r.2}G = 1{,}0629.J^2 - 5{,}1160.J - 1553{,}4$, iar în facies salmastru – *figurile IV.21;22*: $\triangle^{r.2}G = 1{,}0743.J^2 - 5{,}1349.J - 1561{,}8$; în ipoteza că J şi $[Na^+_{(aq)}]$ variază asincron, iar $[K^+_{(aq)}]$ = 1,00 ioni.g/l invariant). Similar, efectul favorabil manifestat de forţa ionică asupra $\triangle^{r.2}G$ este amplificat, în ambele faciesuri, de creşterea $[K^+_{(aq)}]$, variaţiile $\triangle^{r.2}G$ fiind de asemenea neliniare (în facies dulcicol: $\triangle^{r.2}G = 1{,}2743.J^2 - 5{,}5637.J - 1556{,}6$, iar în facies salmastru: $\triangle^{r.2}G = 1{,}0743.J^2 - 5{,}1349.J - 1567{,}9$;

în ipoteza că J şi $[K^+_{(aq)}]$ variază asincron, iar $[Na^+_{(aq)}]$ = 1,00 ioni.g/l, invariant). În facies salmastru, influenţa $[K^+_{(aq)}]$ pare să se manifeste ceva mai intens de la concentraţii < 1,50 ioni.g/l. În facies dulcicol un efect similar nu a fost evidenţiat.

Tabelul IV.10. Valorile entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}] / [K^+_{(aq)}] = 1$), pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → feldspat potasic, în facies dulcicol). *Condiţii*: T = 298,15 K; p = 1 atm., D = 88,54; $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}]$; J = 0,6.

$[Ca^{2+}_{(aq)}]$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	2
$[Na^+_{(aq)}] = [K^+_{(aq)}]$	$\Delta^{r.1}G^o_{298}$; Kj / mol							
10^{-6}	-1213,5	-1207,8	-1202,1	-1196,4	-1190,7	-1184,9	-1192,3	-1177,5
10^{-5}	-1230,6	-1224,9	-1219,2	-1213,5	-1207,8	-1202,1	-1196,4	-1194,6
10^{-4}	-1247,7	-1242,0	-1236,3	-1230,6	-1224,9	-1219,2	-1213,5	-1211,8
10^{-3}	-1264,9	-1259,2	-1253,5	-1247,7	-1242,0	-1236,3	-1230,6	-1228,9
10^{-2}	-1281,9	-1276,25	-1270,6	-1264,8	-1259,1	-1253,4	-1247,7	-1246,6
10^{-1}	-1299,0	-1293,4	-1287,7	-1281,9	-1276,3	-170,5	-1264,8	-1263,1
1	-1316,2	-1310,5	-1304,8	-1299,1	-1293,4	-1287,7	-1282,0	-1280,3
2	-1321,4	-1315,7	-1309,9	-1304,3	-1298,6	-1292,8	-1287,1	-1285,4

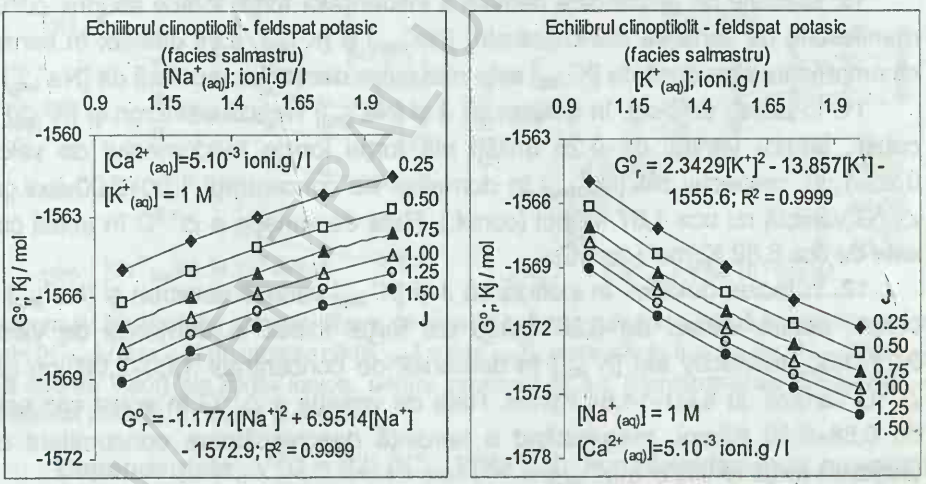


Figura IV.19. Variaţia entalpiei libere de reacţie în funcţie de $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$, la diferite valori ale forţei ionice, pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → feldspat potasic, în facies salmastru).

În *facies dulcicol*, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ sunt constante, pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, entalpia liberă de reacţie pentru procesul de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic variază cu 0,61÷1,49 Kj/mol. Rata de variaţie a $\Delta^{r.2}G$ în raport cu J, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ sunt constante, este cuprinsă între limitele 2,64÷

4,60 Kj/mol, manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea J, aparent independentă de variaţiile $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$.

În *facies salmastru*, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ sunt constante, pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, entalpia liberă de reacţie pentru procesul de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic variază cu 0,62÷1,18 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în raport cu J, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ sunt constante, este cuprinsă între limitele 2,44÷4,72 Kj/mol (similară cu rata de variaţie din facies dulcicol), manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea J.

Observaţii

9. În ambele faciesuri, dependenţele $\triangle^{r.2}G = f(J, [K^+_{(aq)}])$ sunt aproape simetrice dependenţelor $\triangle^{r.2}G = f(J, [Na^+_{(aq)}])$ – *figurile IV.16;21*, iar ratele de variaţie ale $\triangle^{r.2}G$ în raport cu parametri menţionaţi sunt foarte apropiate între ele. Această observaţie ar putea indica faptul că diferenţierea pe care o poate realiza forţa ionică în cele două faciesuri asupra evoluţiei procesului de transformare a clinoptilolitului este minoră.

10. Efectele de amplificare relativă a influenţelor forţei ionice asupra $\triangle^{r.2}G$, manifestate de variaţiile asincrone ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$, sunt diferite, în sensul că amplificarea produsă de $[K^+_{(aq)}]$ este mai mare decât cea produsă de $[Na^+_{(aq)}]$.

11. În facies dulcicol, în ipoteza că J şi $[Na^+_{(aq)}]$ variază asincron şi $[K^+_{(aq)}]$ = const., pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, respectiv ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, $\triangle^{r.2}G$ variază cu cca 1,67 Kj/mol (const.). Rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în acest caz este de cca.6,68 Kj/mol (const.).

12. În facies dulcicol, în ipoteza că J şi $[K^+_{(aq)}]$ variază asincron şi $[Na^+_{(aq)}]$ = const., pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, respectiv ale $[K^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, $\triangle^{r.2}G$ variază cu 8,00÷14,84 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în acest caz este de 0,58÷6,16 Kj/mol, manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea forţei ionice şi a $[K^+_{(aq)}]$.

13. În facies salmastru, în ipoteza că J şi $[Na^+_{(aq)}]$ variază asincron şi $[K^+_{(aq)}]$ = const., pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, respectiv ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l, $\triangle^{r.2}G$ variază cu cca 1,65 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în acest caz este de cca 6,64 (const.).

14. În facies salmastru, în ipoteza că J şi $[K^+_{(aq)}]$ variază asincron şi $[Na^+_{(aq)}]$ = const., pentru variaţii de 0,25 unităţi ale forţei ionice în domeniul de valori 0,25÷1,50, respectiv ale $[K^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii 1,00÷2,00 ioni.g/l,

$\triangle^{r.2}G$ variază cu 2,00÷3,39 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în acest caz este de 8,00÷13,56 Kj/mol, manifestând o tendinţă descrescătoare concomitent cu creşterea forţei ionice şi a $[K^+_{(aq)}]$.

15. Observaţiile anterioare confirmă parţial trei ipoteze: (**a**) diferenţierea realizată de forţa ionică asupra transformării clinoptilolitului în feldspat potasic poate fi semnificativă doar în contextul unor variaţii simultane şi asincrone cu $[K^+_{(aq)}]$ şi / sau $[Na^+_{(aq)}]$ (probabil şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$); (**b**) în procesele de transformare a clinoptilolitului (probabil şi a heulanditului) în feldspat potasic, dinamica $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ (probabil şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$) are un rol esenţial; (**c**) variaţia $[Na^+_{(aq)}]$ amplifică doar aparent efectul forţei ionice asupra transformrii clinoptilolitului în feldspat potasic atât în facies dulcicol, cât şi în facies salmastru.

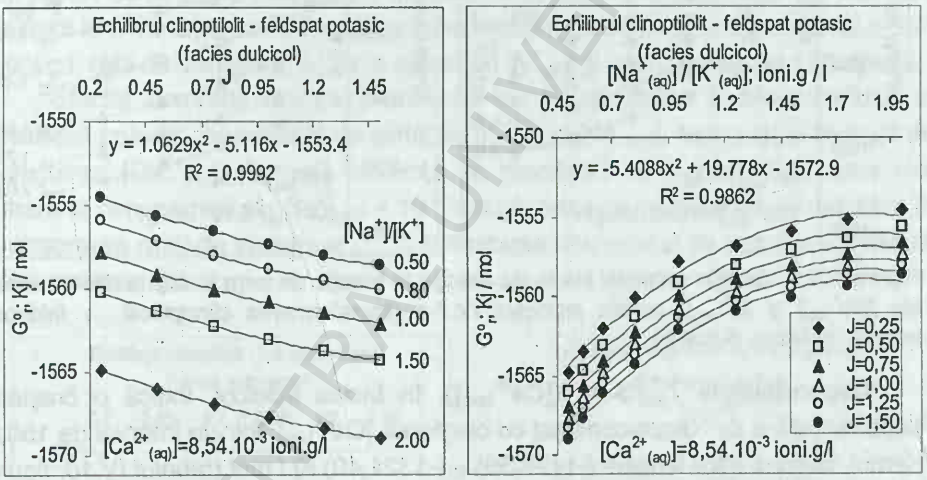


Figura IV.20. Variaţia entalpiei libere de reacţie în funcţie de forţa ionică la anumite valori ale $[K^+_{(aq)}]$ / $[Na^+_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}]$), respectiv în funcţie de $[K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]$ la diferite valori ale forţei ionice, pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → feldspat potasic, în facies dulcicol).

Dependenţele $\triangle^{r.2}G = f(J; [K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}])$, în ambele faciesuri, au variaţii neliniare similare (în facies dulcicol – *figura IV.20*: $\triangle^{r.2}G = 1{,}0629.J^2 - 5{,}116.J - 1553{,}4$; în facies salmastru – *figura IV.22*: $\triangle^{r.2}G = 1{,}0743.J^2 - 5{,}1349.J - 1563{,}8$). $\triangle^{r.2}G$ scade concomitent cu forţa ionică, efectul fiind amplificat de creşterea raportului $[K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]$. Se poate observa faptul că efectul de amplificare manifestat de raportul $[K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]$ este mai intens de la o valoare ≥ 1,50.

Dependenţele $\triangle^{r.2}G = f([K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]; J)$, în ambele faciesuri, au variaţii neliniare (în facies dulcicol – *figura IV.20*: $\triangle^{r.2}G = -5{,}4088.([K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}])^2 + 19{,}77.([K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]) - 1572{,}9$; în facies salmastru – *figura IV.22*: $\triangle^{r.2}G$ = -

$5,3237.([K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}])^2 + 19,58.([K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]) - 1582)$. $\triangle^{r.2}G$ creşte odată cu creşterea raportului $[K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]$, efectul fiind atenuat parţial de creşterea forţei ionice. Se poate observa faptul că efectul de atenuare manifestat de raportul $[K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]$ asupra dependenţelor $\triangle^{r.2}G = f(J)$ este mai intens decât cel manifestat de forţa ionică asupra dependenţelor $\triangle^{r.2}G = f([K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}])$.

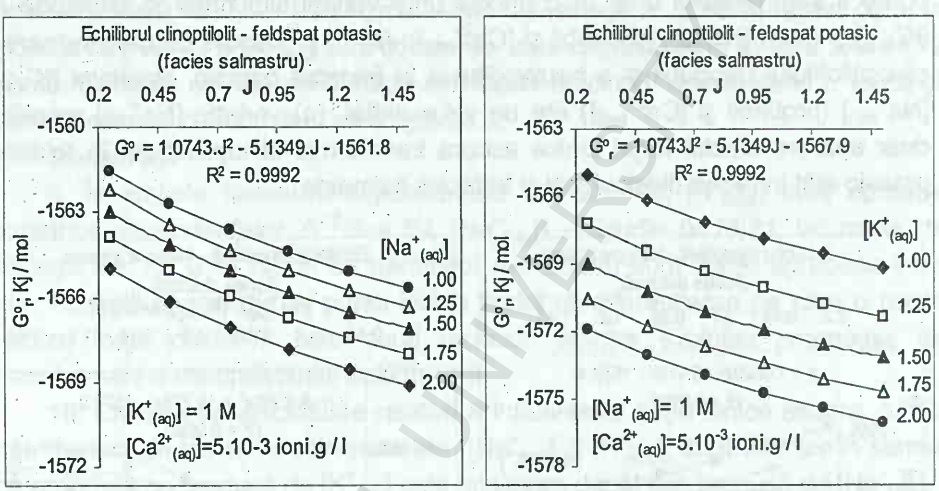


Figura IV.21. Variaţia entalpiei libere de reacţie în funcţie de forţa ionică la diferite valori ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$, pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → feldspat potasic, în facies dulcicol).

Dependenţele $\triangle^{r.2}G = f([Ca^{2+}_{(aq)}])$, în facies dulcicol, indică o creştere exponenţială a $\triangle^{r.2}G$ concomitent cu creşterea $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, într-un interval de 150,9 Kj/mol, cuprins între limitele (-1177,50) ÷ (-1321,40) Kj / mol (*tabelul IV.10; figura IV.17*). Aceasta indică un efect defavorabil relativ puternic manifestat de creşterea $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ asupra procesului de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic, efect care se manifestă diferenţiat în funcţie de concentraţie. Astfel, la $[Ca^{2+}_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l (în ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}]$), rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în raport cu $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ este de cca 5,75 Kj/mol (la o variaţie a $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ cu 10 ioni.g/l), în timp ce, la concentraţii $[Ca^{2+}_{(aq)}] > 10^{-1}$ ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în raport cu $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ este de cca 148 Kj/mol (la o variaţie a $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ cu 10 ioni.g/l).

Efectul defavorabil manifestat de variaţia $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ asupra procesului de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic este parţial atenuat de creşterea sincronă a $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}]$), influenţa acestora manifestându-se de asemenea diferenţiat în funcţie de concentraţie. Astfel, la concentraţii $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}] = 10^{-6} \div 10^{-3}$ ioni.g / l, rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în raport cu $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ este mai mică ($\triangle^{r.2}G = 2,4786.\ln[Ca^{2+}_{(aq)}] - 1179,2$), în timp ce,

la concentraţii $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}] > 10^{-3}$ ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în raport cu $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ este mult mai mare. ($\triangle^{r.2}G = 2{,}4585.\ln[Ca^{2+}_{(aq)}] - 1247{,}9$).

Dependenţele $\triangle^{r.2}G = f([K^+_{(aq)}]=[Na^+_{(aq)}])$, în facies dulcicol, indică o tendinţă de scădere exponenţială a $\triangle^{r.2}G$ concomitent cu creşterea sincronă a $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}]$) – *figurile IV.11;17;20*. Aceasta indică un efect favorabil semnificativ al ionii $K^+_{(aq)}$ şi $Na^+_{(aq)}$asupra procesului de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic, efect care se manifestă diferenţiat în funcţie de concentraţie şi mai ales de modul (sincron sau asincron) în care variază simultan $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ ($\triangle^{r.2}G = -7{,}4203.\ln[M^+_{(aq)}] - 1316{,}5$; M^+ – cationii $Na^+_{(aq)}$ şi $K^+_{(aq)}$). Astfel, în cazul unor variaţii asincrone ale $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, la concentraţii $\leq 10^{-2}$ ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$ (în ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = [Na^+_{(aq)}]$) este de cca 1,09 Kj/mol la o variaţie cu 10 ioni.g/l a concentraţiei, în timp ce la concentraţii $\geq 10^{-2}$ ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$ este de 180 Kj/mol.

Efectul favorabil asupra procesului de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic, manifestat de variaţiile $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$, este parţial atenuat de creşterea $[Ca^{2+}_{(aq)}]$. Această influenţă se manifestă cu o intensitate ceva mai mare la concentraţii ale $Ca^{2+}_{(aq)} > 10^{-2}$ ioni.g/l, ceea ce se reflectă cel mai bine în micşorarea ratei de variaţie a $\triangle^{r.2}G$ şi limitarea domeniului de variaţie a entalpiei libere de reacţie.

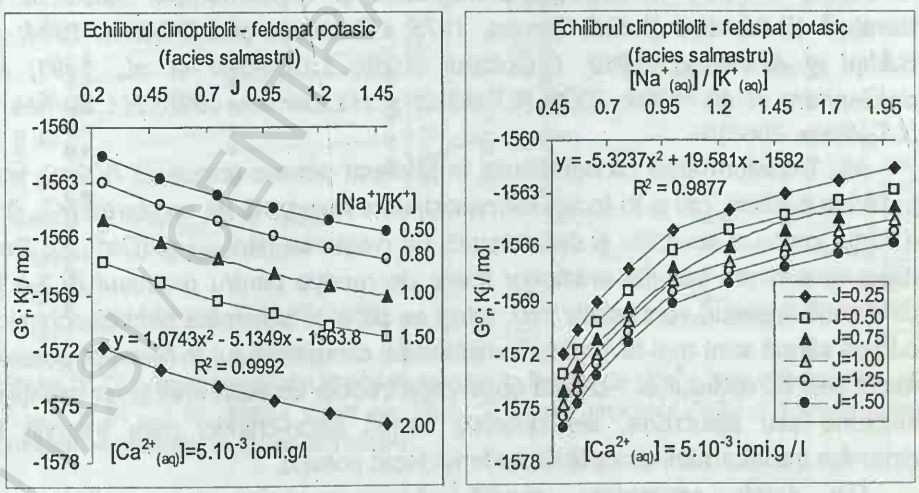


Figura IV.22. Variaţia entalpiei libere de reacţie în funcţie de forţa ionică la diferite valori ale $[Na^+_{(aq)}]$ / $[K^+_{(aq)}]$, respectiv variaţia în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ / $[K^+_{(aq)}]$ la diferite valori ale forţei ionice, pentru *procesul IV.2-a* (transformarea clinoptilolit → feldspat potasic, în facies salmastru).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Observaţii

16. Variaţiile $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Na^+_{(aq)}]$ intervin ca factori limitativi ai dependenţelor $\triangle^{r.2}G = f([Ca^{2+}_{(aq)}])$ şi invers, însă influenţele reciproce ale acestor parametri sunt diferite, nesimetrice şi antagoniste. În opinia noastră, modul de variaţie a gradienţilor de concentraţie corespunzători cationilor $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, respectiv valoarea raportului $[Ca^{2+}_{(aq)}]/([K^+_{(aq)}]+[Na^+_{(aq)}])$, vor avea un rol determinant în evoluţia procesului de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic.

17. Creşterea $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi / sau $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, indiferent dacă este vorba de variaţii sincrone sau asincrone, nu influenţează indefinit procesul de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic. Creşterea sau descreşterea $\triangle^{r.2}G$ se realizează până la anumite valori limită (minime sau maxime) impuse, pe de o parte de modul de variaţie (sincron sau asincron) a concentraţiilor celor trei cationi şi, pe de altă parte, de valoarea raportului $[Ca^{2+}_{(aq)}] / ([K^+_{(aq)}]+[Na^+_{(aq)}])$.

18. Modul specific în care forţa ionică a soluţilor şi concentraţiile cationilor $[K^+_{(aq)}]$, $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ influenţează dinamica procesului de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic ar putea indica faptul că acest proces este defavorizat (inhibat sau atenuat) în facies dulcicol, corespunzător unor bazine închise cu ape stagnante, bicarbonatat-sulfatice cu un conţinut ridicat de Ca^{2+} şi SO_4^{2-} (v. *tabelul IV.4* şi *anexa 1*). Această observaţie este parţial concordantă cu rezultatele studiilor mineralogico-petrografice şi experimentale existente în literatură (*B.Aleksiev şi E.G.Djurova, 1975; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; A. Bărbat şi Al.Marton, 1989; G.Gottardi, 1989; L.Ghergari et al., 1991; M. de'Gennaro et al., 1993; 2000; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1998; H.L.Barnes şi R.T.Wilkin, 2000*).

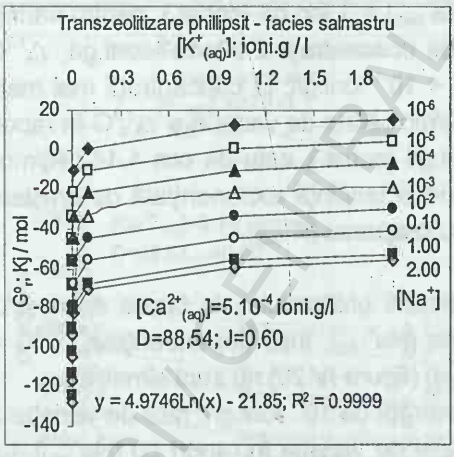
19. Transformarea clinoptilolitului în feldspat potasic (*procesul IV.2-a*), atât în facies dulcicol, cât şi în facies salmastru, este favorizată de creşterea $[K^+_{(aq)}]$ şi a forţei ionice a soluţiilor şi defavorizată de creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$. Deşi diferenţele dintre valorile entalpiilor libere de reacţie pentru *procesul IV.2-a* în cele două faciesuri sunt relativ mici, totuşi se pare că sistemele hidrogeochimice cu apă sărată sunt mai favorabile transformării clinoptilolitului în feldspat potasic, decât cele cu apă dulce. Această observaţie trebuie corelată însă şi cu variaţiile, sincrone sau asincrone, ale celorlalţi factori fizico-chimici care intervin în dinamica transformării clinoptilolitului în feldspat potasic.

Din datele prezentate, rezultă că procesul de transzeolitizare a clinoptilolitului este caracteristic sistemelor hidrogeochimice cu apă sărată, în timp ce procesul de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic este favorizat aproape identic în ambele tipuri de faciesuri (în ipoteza că cele două

procese se pot pot desfăşura independent). Efectele individuale ale factorilor fizico-chimici luaţi în discuţie manifestă acţiuni antagoniste asupra termodinamicii celor două procese. În condiţiile desfăşurării acestor două procese în regim concurent, conform valorilor entalpiilor libere de reacţie, în ambele sisteme hidrogeochimice este favorizată trasformarea clinoptilolitului în feldspat potasic.

Tabelul IV.11. Valorile entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ pentru *procesul IV.3-a* (transformarea phillipsit → analcim, în facies salmastru). *Condiţii*: T = 298,15 K; P = 1 atm., D = 88,54; J = 0,60; $[Ca^{2+}_{(aq)}] = 5.10^{-4}$ ioni.g /l.

$[Na^{2+}_{(aq)}]$ / $[K^+_{(aq)}]$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	2
	$\triangle^{r.3}G^o_{298}$; Kj / mol							
10^{-6}	-56,12	-67,54	-78,95	-90,37	-101,79	-113,20	-124,62	-128,05
10^{-5}	-44,71	-56,12	-67,54	-79,55	-90,37	-101,79	-113,20	-116,64
10^{-4}	-33,29	-44,71	-56,12	-67,54	-78,95	-90,37	-101,79	-105,22
10^{-3}	-21,88	-33,29	-44,71	-56,12	-67,54	-78,95	-90,37	-93,81
10^{-2}	-10,46	-21,88	-33,29	-44,71	-56,12	-67,54	-78,95	-82,39
10^{-1}	+0,95	-10,46	-21,87	-33,29	-44,71	-56,12	-67,54	-70,97
1	-12,36	+0,95	-10,46	-21,87	-33,29	-44,71	-56,12	-59,56
2	+15,80	+4,38	-7,02	-18,44	-29,85	-41,27	-52,69	-56,12



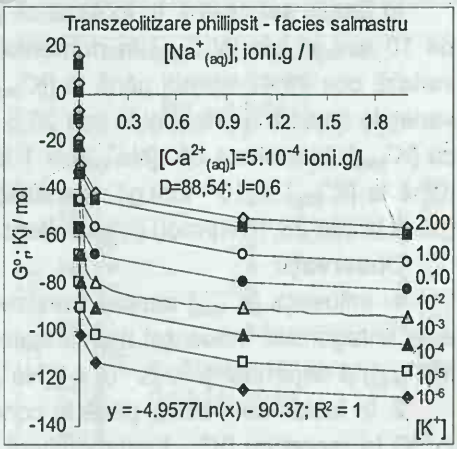


Figura IV.23. Variaţia entalpiei libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ (la diferite valori ale $[K^+_{(aq)}]$) şi $[K^+_{(aq)}]$ (la diferite valori ale $[Na^+_{(aq)}]$) pentru *procesul IV.34-a* (transformarea phillipsit → analcim, în facies salmastru).

IV.3-3. Transzeolitizarea phillipsitului

Dependenţele $\triangle^{r.3}G = f([Na^+_{(aq)}])$ în facies salmastru, la valori constante ale $[K^+_{(aq)}]$ şi J, indică tendinţe de variaţie neliniare ($\triangle^{r.3}G$ = -4,9577.ln$[Na^+_{(aq)}]$ - 90,37) – *figura IV.23; tabelul IV.11.* În facies salmastru, $\triangle^{r.3}G$ scade exponenţial

cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii investigat, ceea ce indică un efect favorabil asupra procesului de transzeolitizare a phillipsitului. Acest efect este aparent amplificat de creşterea $[K^+_{(aq)}]$ şi se manifestă mai intens la valori mai mici ale concentraţiei.

În *facies salmastru*, $\triangle^{r.3}G$ variază, în raport cu variaţiile $[Na^+_{(aq)}]$, într-un interval de cca 143,85 Kj/mol, cuprins între limitele (+15,80) ÷ (-128,05) Kj/mol – *tabelul IV.11*. În ipoteza că $[K^+_{(aq)}]$ = 1 (const.), pentru variaţii de 10 ioni.g/l ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii $2{,}00 \div 10^{-6}$ ioni.g/l, $\triangle^{r.3}G$ variază cca 11,42 Kj/mol până la $[Na^+_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l; la concentraţii mai mari, variaţiile scad exponenţial la cca 3,43 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.3}G$ în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[K^+_{(aq)}]$ = 1 ioni.g/l (const.), este de cca 1,142 Kj/mol, până la $[Na^+_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l, manifestând o tendinţă de creştere exponenţială până la valoarea 34,3 Kj/mol concomitent cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$.

Dependenţele $\triangle^{r.3}G = f([K^+_{(aq)}])$ în facies salmastru, la valori constante ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi J, indică tendinţe de variaţie neliniare ($\triangle^{r.3}G = 4{,}9736.\ln[K^+_{(aq)}] - 21{,}85$). $\triangle^{r.3}G$ creşte exponenţial cu creşterea $[K^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii investigat, ceea ce indică un efect defavorabil asupra procesului de transzeolitizare a phillipsitului – *figura IV.23*.

În *facies salmastru*, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ = 1 ion.g/l (const.), pentru variaţii de 10 ioni.g/l ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii $2{,}00 \div 10^{-6}$ ioni.g/l, $\triangle^{r.3}G$ variază cca 11,42 Kj/mol până la $[K^+_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l; la concentraţii mai mari, variaţiile cresc exponenţial la cca 28,6 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.3}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ = 1 ioni.g/l (const.), este de cca 1,142 Kj/mol, până la $[K^+_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l, manifestând o tendinţă exponenţială de creştere (până la cca 28,16 Kj/mol) concomitent cu creşterea $[K^+_{(aq)}]$.

Observaţii

1. Influenţa $[K^+_{(aq)}]$ asupra transzeolitizării phillipsitului, în facies salmastru, este antagonistă influenţei manifestate de $[Na^+_{(aq)}]$, însă dependenţele $\triangle^{r.3}G = f([K^+_{(aq)}])$ şi dependenţele $\triangle^{r.3}G = f([Na^+_{(aq)}])$ (*figura IV.23*) nu sunt simetrice.

2. În facies salmastru, până la concentraţii de 10^{-1} ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.3}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ este similară ratei de variaţie în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$. La concentraţii mai mari ale celor doi ioni, rata de variaţie a $\triangle^{r.3}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ scade, ceea ce ar putea indica faptul că efectul de retrogradare a procesului de transzeolitizare a phillipsitului, manifestat de $[K^+_{(aq)}]$, este mai slab (şi se atenuează odată cu creşterea concentraţiei), comparativ cu efectul favorizant manifestat de $[Na^+_{(aq)}]$ asupra aceluiaşi proces.

3. În facies salmastru, creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ favorizează transzeolitizarea phillipsitului, iar creşterea $[K^+_{(aq)}]$ are un efect de retrogradare a procesului.

IV.3-.4. Transformarea phillipsit → felspat potasic

Dependenţele $\triangle^{r.4}G = f([Na^+_{(aq)}])$ în facies salmastru, la valori constante ale $[K^+_{(aq)}]$ şi J, indică tendinţe de variaţie neliniare ($\triangle^{r.3}G = 4{,}9577.\ln[Na^+_{(aq)}] - 755{,}8$) – *figura IV.24; tabelul IV.12.* $\triangle^{r.4}G$ creşte exponenţial cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii investigat, ceea ce indică un efect defavorabil asupra procesului de transformare a phillipsitului în feldspat potasic. Acest efect este parţial atenuat de creşterea $[K^+_{(aq)}]$.

Tabelul IV.12. Valorile entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ pentru *procesul IV.4-a* (transformarea phillipsit → feldspat potasic, în facies salmastru). *Condiţii:* T = 298,15 K; p = 1 atm., D = 88,54; J = 0,6; $[Ca^{2+}_{(aq)}] = 5.10^{-4}$ ioni.g /l.

$[K^+_{(aq)}]$ \ $[Na^{2+}_{(aq)}]$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	2
	$\triangle^{r.4}G^o_{298}$; Kj / mol							
10^{-6}	-790,05	-778,63	-767,22	-755,80	-744,38	-732,97	-721,55	-718,12
10^{-5}	-801,46	-790,05	-778,63	-767,22	-752,80	-744,38	-732,97	-729,53
10^{-4}	-812,80	-801,46	-790,05	-778,63	-767,22	-755,80	-744,38	-740,95
10^{-3}	-824,29	-812,88	-801,46	-790,05	-778,63	-767,22	-755,80	-752,36
10^{-2}	-835,71	-824,39	-812,88	-801,46	-790,05	-778,63	-767,22	-763,78
10^{-1}	-847,13	-835,71	-824,30	-812,88	-801,46	-790,05	-778,63	-775,20
1	-858,54	-847,13	-835,71	-824,30	-812,28	-801,46	-790,05	-786,61
2	-861,98	-850,56	-839,15	-827,73	-816,32	-804,90	-793,48	-790,05

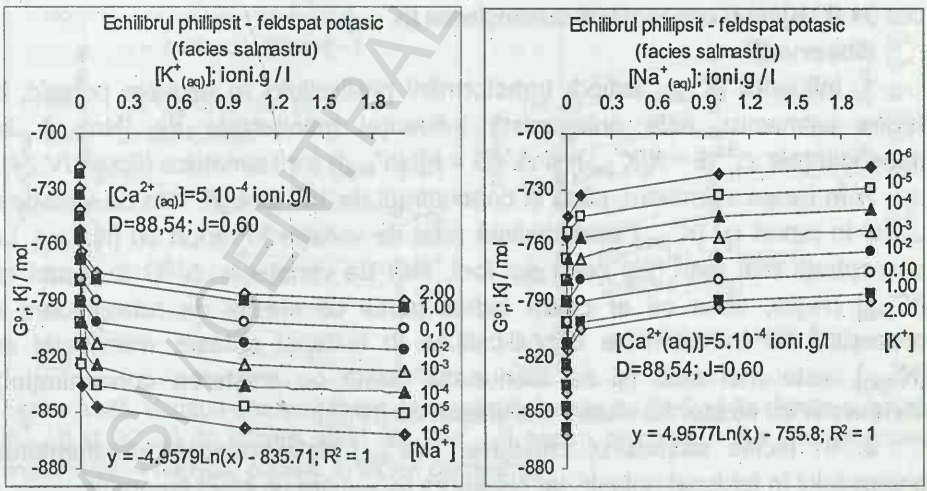


Figura IV.24. Variaţia entalpiei libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ (la diferite valori ale $[K^+_{(aq)}]$) şi $[K^+_{(aq)}]$ (la diferite valori ale $[Na^+_{(aq)}]$) pentru *procesul IV.4-a* (transformarea phillipsit → feldspat potasic, în facies salmastru).

În *facies salmastru*, $\triangle^{r.4}G$ variază, în raport cu variaţiile $[Na^+_{(aq)}]$, într-un interval de cca 143,85 Kj/mol, cuprins între limitele (-861,98) ÷ (-718,12) Kj/mol –

tabelul IV.12. În ipoteza că $[K^+_{(aq)}]$ = 1 (const.), pentru variaţii de 10 ioni.g/l ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii $2{,}00 \div 10^{-6}$ ioni.g/l, $\triangle^{r.4}G$ variază cca 11,42 Kj/mol, până la $[Na^+_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l; la concentraţii mai mari, variaţiile cresc exponenţial la cca 28,10 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.4}G$ în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[K^+_{(aq)}]$ = 1 ioni.g/l (const.), este de cca 1,142 Kj/mol, până la $[Na^+_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l, manifestând o tendinţă de creştere exponenţială până la valoarea 28,10 Kj/mol, concomitent cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$.

Dependenţele $\triangle^{r.4}G = f([K^+_{(aq)}])$ în facies salmastru, la valori constante ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi J, indică tendinţe de variaţie neliniare ($\triangle^{r.4}G = -4{,}9579.\ln[K^+_{(aq)}] - 835{,}71$) – *figura IV.24*. $\triangle^{r.4}G$ scade exponenţial cu creşterea $[K^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii investigat, ceea ce indică un efect favorabil asupra procesului de transformare a phillipsitului în feldspat potasic. Acest efect este parţial atenuat de creşterea $[Na^+_{(aq)}]$.

În *facies salmastru*, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ = 1 (const.), pentru variaţii de 10 ioni.g/l ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii $2{,}00 \div 10^{-6}$ ioni.g/l, $\triangle^{r.4}G$ variază cca 11,42 Kj/mol, până la $[K^+_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l; la concentraţii mai mari variaţiile cresc exponenţial la cca 34,0 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.4}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[Na^+_{(aq)}]$ = 1 ioni.g/l (const.), este de cca 1,142 Kj/mol, până la $[K^+_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l, manifestând o tendinţă exponenţială de creştere (până la cca 34,00 Kj/mol) concomitent cu creşterea $[K^+_{(aq)}]$.

Observaţii

1. Influenţa $[K^+_{(aq)}]$ asupra transformării phillipsitului în feldspat potasic, în facies salmastru, este antagonistă influenţei manifestate de $[Na^+_{(aq)}]$, iar dependenţele $\triangle^{r.4}G = f([K^+_{(aq)}])$ şi $\triangle^{r.3}G = f([Na^+_{(aq)}])$ sunt simetrice (*figura IV.24*).

2. În facies salmastru, până la concentraţii de 10^{-1} ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.4}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ este similară ratei de variaţie în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$. La concentraţii mai mari, ale celor doi ioni, rata de variaţie a $\triangle^{r.4}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ creşte, ceea ce ar putea indica faptul că efectul de retrogradare a procesului de transformare a phillipsitului în feldspat potasic, manifestat de $[N^+_{(aq)}]$, este mai slab (şi se atenuează odată cu creşterea concentraţiei), comparativ cu efectul favorizant manifestat de $[K^+_{(aq)}]$.

3. În facies salmastru, creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ defavorizează transformarea phillipsitului în feldspat potasic, iar creşterea $[K^+_{(aq)}]$ are un efect favorabil.

4. În condiţiile desfăşurării simultane a celor două procese de transformare a phillipsitului în facies salmastru, creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ favorizează transzeolitizarea şi retrogradează transformarea phillipsitului în feldspat potasic. Reciproc, creşterea $[K^+_{(aq)}]$ are un efect favorabil asupra transformării phillipsirului în feldspat potasic şi un efect de retrogradare asupra transzeolitizării.

5. Ţinând cont atât de influenţele concentraţiilor cationilor Na^+ şi K^+ asupra celor două procese de transformare a phillipsitului, cât şi de valorile potenţialelor termodinamice Gibbs, rezultă că, în facies salmastru, este favorizată transformarea phillipsitului în feldspat potasic.

Tabelul IV.13. Valorile entalpiilor libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ pentru *procesul IV.5-a* (transformarea analcim → feldspat potasic, în facies salmastru). *Condiţii*: T = 298,15 K; p = 1 atm., D = 88,54; J = 0,6; $[Ca^{2+}_{(aq)}] = 5.10^{-4}$ ioni.g/l.

$[Na^{2+}_{(aq)}]$ / $[K^+_{(aq)}]$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	2
	$\triangle^{r.5}G^o_{298}$; Kj / mol							
10^{-6}	-183,48	-177,77	-172,06	-166,35	-160,64	-154,94	-149,23	-147,51
10^{-5}	-189,18	-183,48	-177,77	-172,06	-166,35	-160,64	-154,94	-153,22
10^{-4}	-194,89	-189,18	-183,48	-177,77	-172,06	-166,35	-160,64	-158,93
10^{-3}	-200,60	-194,89	-189,18	-183,48	-177,77	-172,06	-166,35	-164,63
10^{-2}	-206,31	-200,60	-194,89	-189,18	-183,48	-177,77	-172,06	-170,34
10^{-1}	-212,02	-206,31	-200,60	-194,89	-189,18	-183,43	-177,77	-176,05
1	-217,72	-212,02	-206,31	-200,60	-194,89	-189,18	-183,48	-181,76
2	-219,44	-213,73	-208,03	-202,32	-196,61	-190,90	-185,19	-183,48

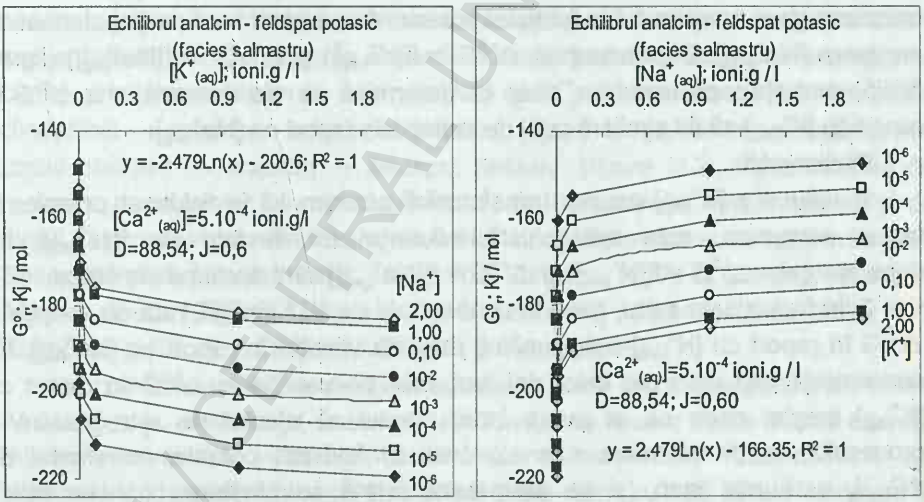


Figura IV.25. Variaţia entalpiei libere de reacţie în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ (la diferite valori ale $[K^+_{(aq)}]$) şi $[K^+_{(aq)}]$ (la diferite valori ale $[Na^+_{(aq)}]$) pentru *procesul IV.5-a* (transformarea analcimului → feldspat potasic, în facies salmastru).

IV.3-5. Transformarea analcim → feldspat potasic

Dependenţele $\triangle^{r.5}G = f([Na^+_{(aq)}])$ în facies salmastru, la valori constante ale $[K^+_{(aq)}]$ şi J, indică tendinţe de variaţie neliniare ($\triangle^{r.5}G = 4{,}479.\ln[Na^+_{(aq)}] - 166{,}35$) – *figura IV.25; tabelul IV.13.* $\triangle^{r.5}G$ creşte exponenţial cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii investigat, ceea ce indică un efect defavorabil asupra

procesului de transformare a analcimului în feldspat potasic. Acest efect este parţial atenuat de creşterea $[K^+_{(aq)}]$ şi se manifestă mai intens la valori mai mici ale concentraţiei.

În *facies salmastru*, $\triangle^{r.5}G$ variază într-un interval de cca 71,93 Kj/mol, cuprins între limitele (-216,44) ÷ (-147,51) Kj/mol – *tabelul IV.13*. În ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = 1$ ioni.g/l (const.), pentru variaţii de 10 ioni.g/l ale $[Na^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii $2{,}00 \div 10^{-6}$ ioni.g/l, $\triangle^{r.5}G$ variază cca 5,71 Kj/mol, până la $[Na^+_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l; la concentraţii mai mari, variaţiile cresc exponenţial la cca 17,2 Kj/mol. Rata de variaţie a $\triangle^{r.5}G$ în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$, în ipoteza că $[K^+_{(aq)}] = 1$ ioni.g/l (const.), este de cca 0,571 Kj/mol, până la $[Na^+_{(aq)}] < 10^{-1}$ ioni.g/l, manifestând o tendinţă de creştere exponenţială până la valoarea 28,10 Kj/mol, concomitent cu creşterea $[Na^+_{(aq)}]$.

Dependenţele $\triangle^{r.5}G = f([K^+_{(aq)}])$ în facies salmastru, la valori constante ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi J, indică tendinţe de variaţie neliniare ($\triangle^{r.5}G = -2{,}479.\ln[K^+_{(aq)}] - 200{,}6$) – *figura IV.25*. $\triangle^{r.4}G$ scade exponenţial cu creşterea $[K^+_{(aq)}]$ în domeniul de concentraţii investigat, ceea ce indică un efect favorabil asupra procesului de transformare a analcimului în feldspat potasic. Acest efect este parţial atenuat de creşterea $[Na^+_{(aq)}]$. Dependenţele $\triangle^{r.5}G = f([K^+_{(aq)}])$ şi $\triangle^{r.5}G = f([Na^+_{(aq)}])$ (*figura IV.25*) sunt aproape simetrice, ceea ce determină ca rata de variaţie a $\triangle^{r.5}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ să fie similară ratei de variaţie în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$.

Observaţii

1. Influenţa $[K^+_{(aq)}]$ asupra transformării analcimului în feldspat potasic, în facies salmastru, este antagonistă influenţei manifestate de $[Na^+_{(aq)}]$, iar dependenţele $\triangle^{r.5}G = f([K^+_{(aq)}])$ şi $\triangle^{r.5}G = f([Na^+_{(aq)}])$ sunt aproape simetrice.

2. În facies salmastru, până la concentraţii de 10^{-1} ioni.g/l, rata de variaţie a $\triangle^{r.5}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ este similară ratei de variaţie în raport cu $[Na^+_{(aq)}]$. La concentraţii mai mari ale celor doi ioni, rata de variaţie a $\triangle^{r.5}G$ în raport cu $[K^+_{(aq)}]$ creşte, ceea ce ar putea indica faptul că efectul de retrogradare a procesului de transformare a analcimului în feldspat potasic, manifestat de $[N^+_{(aq)}]$, este mai slab (şi se atenuează odată cu creşterea concentraţiei), comparativ cu efectul favorizant manifestat de $[K^+_{(aq)}]$.

3. În facies salmastru, creşterea $[Na^+_{(aq)}]$ defavorizează transformarea analcimului în feldspat potasic (retrogradare), iar creşterea $[K^+_{(aq)}]$ are un efect favorabil.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V
MODELUL POLICICLIC OSCILANT ÎN SISTEM GEOAUTOCLAVĂ

V.1. Aspecte preliminare

Interpretarea rezultatelor proprii, coroborate cu rezultatele altor studii efectuate asupra acestor sisteme de reacţii (*R.A.Sheppard şi A.J.Ggude, 1973; R.C.Surdam şi R.A.Sheppard, 1978; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; L.Matei et al., 1987; A.J.Gude şi R.A.Sheppard, 1988; L.Ghergari et al., 1991; J.Chipera et al., 1993; M.de'Gennaro et al., 1991; 1993; 2000; L.G.Benning et al., 2000; R.A. Sheppard şi R.L.Hay, 2001*), conduce la ipoteza că, cel puţin în cazul tufurilor vulcanice din România, secvenţele de reacţii IV.1-a; 2-a; 3-a; 4-a şi 5-a (v. *capitolul IV, volumul II*) decurg, cel mai probabil, printr-un mecanism particular care presupune cuplarea reacţiilor prin transfer de specii ionice de la un substrat mineral la altul (*D.Bulgariu, 1996; 1999; 2000; 2002*). Acest fapt impune o analiza riguroasă a întregului sistem de reacţii şi a influenţelor reciproce dintre secvenţele de transformare. În această ipoteză, este de presupus existenţa unui cuplaj prin interschimb de ioni de Na^+ şi K^+, al transformărilor din „ciclul clinoptilolit → analcim → feldspat potasic" (*figura V.1*) şi al transformărilor din „ciclul phillipsit → analcim → feldspat potasic" (*figura V.2*). Probabilitatea de realizare a cuplajelor în cele două cicluri de transformări este sugerată şi de faptul că procesele de zeolitizare a tufurilor vulcanice au caracter izochimic (*R.A. Sheppard şi A.J.Gude, 1968; 1973; R.C.Surdam, 1977; G.Gottardi, 1989; A. Murphy et al., 1996; R.A.Sheppard şi G.J.Simandl, 1999; M.Utada, 2001; R.A. Sheppard şi R.L.Hay, 2001; S.J.Chipera şi J.A.Apps, 2001*).

Interpretarea unitară a variaţiilor entalpiilor libere de reacţie pentru procesele IV.1-a / 5-a (v. *capitolul IV, volumul II*), în funcţie de fiecare dintre factorii amintiţi, într-un interval de valori concordant cu caracteristicile fizico-chimice ale sistemelor hidrogeochimice cu apă dulce şi ale celor cu apă sărată, conduce la observaţia că acţiunea acestor factori, atât asupra evoluţiei proceselor individuale, cât şi asupra evoluţiei întregului sistem de reacţii, este antagonistă. Astfel, creşterea concentraţiei $Na^+_{(aq)}$ favorizează procesele de transzeolitizare ale clinoptilolitului şi phillipsitului, iar o creştere a concentraţiei $K^+_{(aq)}$ favorizează transformările clinoptilolitului, phillipsitului şi analcimului în feldspat potasic. Ca urmare, în sistemele hidrogeochimice caracterizate de valori ridicate ale raportului $[Na^+_{(aq)}]$ / $[K^+_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, are o dezvoltare semnificativă faciesul analcimic, în timp ce în sistemele hidrogeochimice caracterizate de valori mici

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
GEO-GEOGRAFIE

ale acestor parametri are o dezvoltare semnificativă facisul feldspatic. Observaţia formulată este concordantă cu rezultatele studiilor mineralogice şi geochimice (*R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1968; 1973; R.C.Surdam, 1977; N.G. Rattermann şi R.C.Surdam, 1981; I.Bedelean, 1983; I.Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; I.Mârza et al., 1991; L. Ghergari et al., 1991; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001; S.J.Chpera şi J.A.Apps, 2001; A.Langella et al., 2001; T.Christie et al., 2002*).

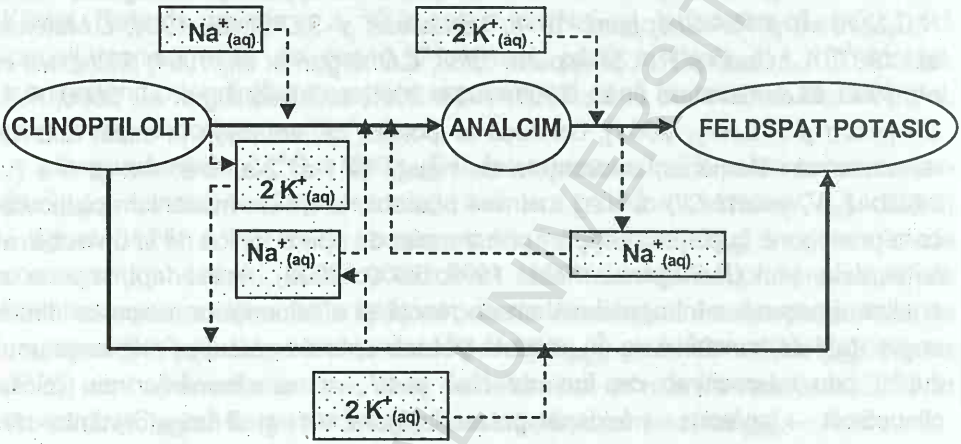


Figura V.1. Cuplajele reactive posibile în secvenţa de transformare clinoptilolit → analcim → feldspat potasic.

În condiţiile existenţei cuplajelor reactive, probabilitatea de evoluţie a unei secvenţe de reacţii, într-un sens sau altul, este dependentă atât de evoluţia celorlalte reacţii sincrone, cât şi de evoluţia secvenţelor de reacţii anterioare acesteia (procesele de transformare a sticlelor vulcanice în zeoliţi) (v. *capitolele III* şi *X, volumul II*).

Urmărind variaţia entalpiilor libere de reacţie, pentru secvenţele posibile ale proceselor IV.1-a / 5-a (v. *capitolul IV, volumul II*), în funcţie de forţa ionică a soluţiilor, la diferite valori ale raportului $[K^+_{(aq)}]/[Na^+_{(aq)}]$, se observă că probabilitatea acestor procese creşte concomitent cu creşterea forţei ionice a soluţiilor, fără a se remarca o selectivitate în raport cu faciesul dulcicol sau faciesul salmastru. Comparând valorile entalpiilor libere de reacţie ale proceselor IV.1-a / 5-a la J=0, cu valorile corespunzătoare din *tabelele IV.5-15 (capitolul IV, volumul II)*, rezultă că forţa ionică a soluţiilor nu poate realiza o „discriminare" între cele două procese numai pe baza influenţei directe manifestate asupra parametrilor termodinamici de reacţie. Practic, efectul forţei ionice asupra

termodinamicii acestor procese este similar, indiferent dacă acestea se realizează în facies salmastru sau în facies dulcicol. Un efect direct şi extrem de intens manifestă forţa ionică a soluţiilor asupra cineticii proceselor IV.1-a / 5-a, însă această observaţie îşi păstrează valabilitatea numai în limitele aproximaţiilor şi premizelor de lucru care au stat la baza acestui studiu.

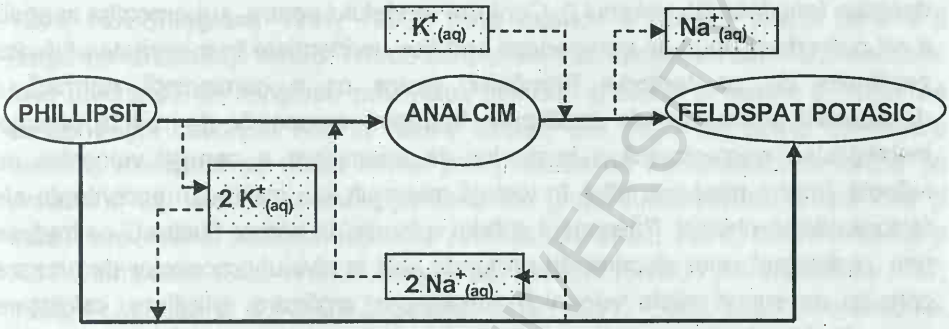


Figura V.2. Cuplajele reactive posibile în secvenţa de transformare phillipsit → analcim → feldspat potasic.

Tendinţa generală de atenuare a variaţiilor entalpiilor libere de reacţie în raport cu variaţiile raportului $[Na^+_{(aq)}]/[K^+_{(aq)}]$ şi variaţiile forţei ionice a soluţiilor indică faptul că „răspunsul" sistemului de reacţii la fluctuaţiile factorilor fizico-chimici este mult mai complex decât reprezentarea simplificată prezentată în capitolul anterior. Intercondiţionările mutuale dintre secvenţele de reacţie explică în mod satisfăcător „răspunsul" tufului vulcanic (reprezentat ca un sistem petrografic, în sens *M.Şeclăman, 1981*) la fluctuaţiile factorilor fizico-chimici ai sistemului hidrogeochimic în care are loc procesul de zeolitizare. Deocamdată, putem preciza doar că mecanismul ciclic de funcţionare a secvenţelor de reacţii în procesele de zeolitizare a tufurilor vulcanice realizează practic o atenuare a fluctuaţiilor factorilor fizico-chimici ai mediului de formare prin „direcţionarea" efectelor antagoniste manifestate de un factor sau altul spre acele secvenţe de reacţii care sunt favorizate de fluctuaţiile respective.

V.2. Aplicaţii – interpretări calitative ale proceselor de zeolitizare

În baza unor aproximaţii de lucru adecvate, modelul prezentat poate fi aplicat şi în cazul tufurilor vulcanice formate în sisteme hidrogeochimice deschise (*D.Bulgariu et al., 2000; 2002*). Pe baza mecanismelor prezentate anterior pentru procesele de zeolitizare şi transzeolitizare, se pot da soluţii satisfăcătoare unor probleme legate de geochimia procesului de zeolitizare a

tufurilor vulcanice din România: (**1**) variaţiilor chimico-mineralogice evidenţiate în cazul unor tufuri vulcanice având aceeaşi natură petrografică; (**2**) selectivitatea accentuată a proceselor de diferenţiere geochimică care se realizează în timpul proceselor de zeolitizare; (**3**) caracterul izochimic al procesului de zeolitizare.

Tufurile vulcanice din România au caracter particular, atât din punct de vedere al condiţiilor de geneză, cât şi sub aspectul paragenezelor zeolitice descrise (*capitolul IV, volumul I*). Conform modelului nostru, superpoziţia spaţială a cel puţin două tipuri de parageneze zeolitice, evidenţiate în majoritatea tufurilor zeolitizate de pe teritoriul României, apare ca o consecinţă normală a desfăşurării proceselor de zeolitizare în regim competitiv de reacţii cuplate. Instabilitatea geotectonică a bazinelor de acumulare a cenuşii vulcanice se reflectă, într-un mod sau altul, în variaţii mai mult sau mai puţin accentuate ale factorilor fizico-chimici. Răspunsul „tufului vulcanic" la aceste fluctuaţii se traduce prin „realizarea" unor discriminări profunde atât la nivelul proceselor de alterare care au ca suport sticla vulcanică (zeolitizare, argilizare, silicifiere, calcitizare etc.), cât şi la nivelul secvenţelor elementare de reacţii. Ca urmare a posibilităţii de desfăşurare a procesului de zeolitizare pe mai multe „căi de reacţie" diferite, natura fazelor minerale rezultate din aceste procese la momente diferite va fi funcţie de „traictoria" urmată de procesul global în raport cu caracterul fluctuaţiilor factorilor fizico-chimici ai sistemului hidrogeochimic.

Caracterul izochimic al procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice rezultă din mecanismul de funcţionare a sistemului de reacţii cuplate. Conform reprezentării din *figura V.1*, apare posibilă cuplarea procesului de transzeolitizare a clinoptilolitului cu procesul de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic, prin interschimbul de Na^+ şi K^+ între cele două secvenţe de transformare. Ionii K^+ levigaţi în procesul de transzeolitizare a clinoptilolitului pot constitui promotorii procesului de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic, iar ionii Na^+ levigaţi în procesul de transformare a clinoptilolitului în feldspat potasic contribuie la susţinerea desfăşurării procesului de transzeolitizare. În opinia noastră, ionii Na^+ levigaţi în secvenţa de transformare a analcimului în feldspat potasic ar putea constitui un mecanism „feed-back" de reglare a desfăşurării procesului în ansamblu. Ca urmare, putem afirma că procesul de zeolitizare a tufurile vulcanice nu constituie numai un simplu „proces de formare a paragenezelor zeolitice" într-un context geochimic dat, ci un proces extrem de complex şi selectiv.

Geneza analcimului în tufurile vulcanice din România (chiar în aproximaţia sistemelor hidrogeochimice închise) este mai dificil de interpretat. După unele opinii, formarea analcimului prin transformarea directă a sticlei vulcanice are o

probabilitate relativ mică în sisteme hidrogeochimice deschise. Conform acestei accepţiuni, probabilitatea cea mai mare o au procesele de analcimizare care au ca substrat mineral fie zeoliţii formaţi în primele stadii ale alterării sticlelor vulcanice, fie unele cristaloclaste (în special feldspaţi). După alte opinii (*U. Wirsching, 1981; R.A.Sheppard şi A.J.Gude, 1968; 1973; 1988; I. Bedelean şi S.D.Stoici, 1984; L.Matei et al., 1987; E.Senderov, 1988; 1993; L.Ghergari et al., 1991; R.A.Sheppard, 1991; 1993)*, forţa motrice a acestor reacţii pare a fi creşterea alcalinităţii fazelor lichide concomitent cu creşterea salinităţii acestora, fiind favorizate de levigarea potasiului, calciului şi silicei în mediu şi scăderea concentraţiei cationilor Na^+ în fazele lichide. Cel puţin din punct de vedere teoretic, analcimul se poate forma prin procese de transzeolitizare având ca precursori toţi zeoliţii, cu excepţia celor din grupa mordenitului. Există însă şi studii care infirmă această supoziţie *(C.M.B.Line et al., 1997; G.S.Wiersema şi R.W.Thompson, 1996; W.M.Murphy et al., 1996; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1997; 1998; P.J.Leggo et al., 2001; D.Savage et al., 2001*). După toate probabilităţile, analcimul se formează din precursori zeolitici silicoşi, care au valori ale raportului Si / Al cuprins între 2,4÷2,7.

Dintre diferitele modele genetice propuse până acum pentru interpretarea globală a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice de pe teritoriul României, modelul propus de noi (denumit preliminar *„modelul policiclic oscilant în sistem geoautoclavă"*) pare să răspundă mai bine problemelor ridicate de geochimia acestui proces. Compararea prognozelor făcute pe baza acestui model cu rezultatele studiilor mineralogico-petrografice existente indică o concordanţă satisfăcătoare doar la nivel calitativ. Analiza secvenţială şi aproximaţiile de lucru severe aplicate de noi unui proces atât de complex constituie, în opinia noastră, principalele cauze care au limitat aplicabilitatea rezultatelor obţinute. Studiile efectuate prin modelare experimentală asupra dinamicii procesului de zeolitizare au eliminat însă o serie de inconveniente ale modelului, aducând totodată şi noi argumente în favoarea acestuia.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Partea a II-a
PROCESUL DE ZEOLITIZARE - MODELARE EXPERIMENTALĂ

VI. MODELAREA EXPERIMENTALĂ. METODOLOGIA GENERALĂ DE LUCRU

VI.1. Consideraţii preliminare

Referitor la problemele legate de modelarea experimentală, în literatura de specialitate există un număr relativ mare de studii, fiecare dintre ele evidenţiind diferite aspecte sau puncte de vedere (*R.A.Berner, 1980; W.E.Dibble Jr. şi W.A. Tiller, 1981; F.Millero, 1990; G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993; S.J.Chipera et al., 1993; C.Bethke, 1996; I.A.Karpov et al., 1997; W.J.Weber Jr., 2001; C.R.A. Catlow, 2003*). Evaluarea critică a acestor date ne-a condus la un mod de abordare a problemei principial diferit, atât sub aspect conceptual-teoretic, cât şi sub aspect practic experimental (*D.Bulgariu, 2000; 2002*). În linii generale, modelările experimentale realizate de noi au urmărit reproducerea, cât mai fidelă, la scară de laborator a diferitelor procese geochimice implicate în zeolitizarea tufurilor vulcanice. Prin modul de concepere şi realizare a strategiilor şi instalaţiilor de lucru, s-a încercat realizarea unor studii termodinamice şi cinetice detaliate, atât asupra proceselor globale, cât şi asupra anumitor secvenţe de reacţii şi procese elementare care au un rol important în dinamica proceselor globale. O atenţie deosebită a fost acordată etapelor rapide ale proceselor elementare, proceselor de diferenţiere geochimică la interfaţa mineral / soluţie şi influenţelor manifestate de regimul fluctuant al condiţiilor fizico-chimice asupra mecanismelor proceselor elementare şi asupra evoluţiei spaţio-temporale a proceselor geochimice globale.

În partea a II-a a acestui volum ne-am propus să discutăm în sinteză rezultatele studiilor efectuate de noi asupra procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice prin modelare experimentală, rezultate care susţin, într-un mod sau altul, ipotezele formulate de noi în capitolele anterioare . Au fost vizate o serie de aspecte referitoare la procesele fizico-chimice prin care se realizează levigarea, transportul şi fixarea diferitelor specii chimice în timpul procesului de zeolitizare a sticlelor vulcanice. Am avut în vedere în special dinamica siliciului, aluminiului şi fierului, elemente care au un rol determinant în termodinamica şi cinetica proceselor de zeolitizare şi transzeolitizare. În vederea efectuării calculelor şi elaborarea modelelor de interpretare a geochimiei procesului de zeolitizare au fost reţinute numai acele rezultate experimentale care satisfac nivelul minim de

BCU "LUCIAN BLAGA" CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

relevanţă analitică, în limitele de eroare impuse de aparatura şi tehnicile de lucru utilizate. Această selecţie a fost aplicată atât rezultatelor experimentale proprii, cât şi celor preluate din literatura de specialitate.

Pentru obţinerea informaţiilor necesare proiectării strategiilor experimentale, dimensionării instalaţiilor de lucru, alegerii metodelor analitice şi condiţiilor experimentale s-a procedat la optimizarea sistemelor şi proceselor modelate experimental. Rezultatele studiilor de optimizare au permis o direcţionare mai eficientă a studiilor şi o reducere substanţială a timpului necesar efectuării acestora (*D.Bulgariu, 2002*).

În modelările experimentale s-a avut în vedere reproducerea la scară de laborator a unor sisteme rocă (mineral) / soluţie care să aproximeze, cât mai bine posibil, situaţiile geochimice reale. Aceasta a impus realizarea modelărilor experimentale în mai multe variante: sisteme închise şi sisteme deschise, în regim static şi în regim dinamic (curgere gravitaţională sau ascensiune capilară a soluţiilor), utilizându-se faze minerale (rocă sau minerale) cu diferite caracteristici chimico-mineralogice şi faze lichide având compoziţii chimice variate. Fazele lichide au fost preparate astfel încât să reproducă, într-o măsură cât mai bună, caracteristicile apelor naturale (marine, de râu sau meteorice) (v. *anexa*), iar dispoziţia fazelor solide în instalaţiile experimentale au aproximat, din punct de vedere petrografic şi mineralogic (la o scară redusă), coloanele litostratigrafice descrise în aflorimentele de tufuri vulcanice (*capitolul IV, volumul I*). O sinteză a variantelor experimentale aplicate de noi la studiul geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice din România este prezentată în *tabelul VI.1.*

VI.2. Strategia experimentală

Din punct de vedere experimental, studiile noastre au vizat câteva aspecte importante pentru interpretarea geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice: (**1**) studiul detaliat al proceselor elementare; (**2**) studiul secvenţelor de reacţie complexe şi aproximarea mecanismelor proceselor geochimice, interpretate ca procese globale; (**3**) stabilirea intercondiţionărilor reciproce şi a modurilor de cuplare, atât a proceselor „elementare" în cadrul mecanismelor proceselor globale, cât şi a proceselor globale între ele. În toate cazurile au fost adoptate acele variante experimentale (*tabelul VI.1*) care permit obţinerea directă a informaţiilor analitice şi pe cât posibil prin determinarea „in situ" a parametrilor fizico-chimici.

Conform strategiei experimentale (*figura VI.1*), din punct de vedere practic au fost parcurse următoarele etape: (**1**) controlul analitic al probelor de lucru (faze solide mono- sau poliminerale şi faze lichide) – a constat în determinarea

valorilor de start a parametrilor fizico-chimici operaţionali pentru fiecare experiment efectuat; (2) separarea monomineralelor din probele de rocă (tuf vulcanic) şi caracterizarea lor chimico-structurală; (3) modelarea experimentală a interacţiunii rocă (monomineral) / soluţie – s-a urmărit evoluţia, în funcţie de parametri operaţionali, atât a proceselor elementare, cât şi a proceselor globale, în limitele oferite de procedeul experimental aplicat şi de instalaţiile de lucru utilizate; (4) determinarea formelor de retenţie, de migrare şi de speciaţie ale elementelor chimice; (5) studiul detaliat a etapelor rapide şi a proceselor particulare în sistemele monomineral / soluţie şi în sistemele rocă / soluţie; (6) modelarea termodinamică şi cinetică (în sens de modelare teoretică) a proceselor studiate şi elaborarea mecanismelor posibile de desfăşurare ale acestora.

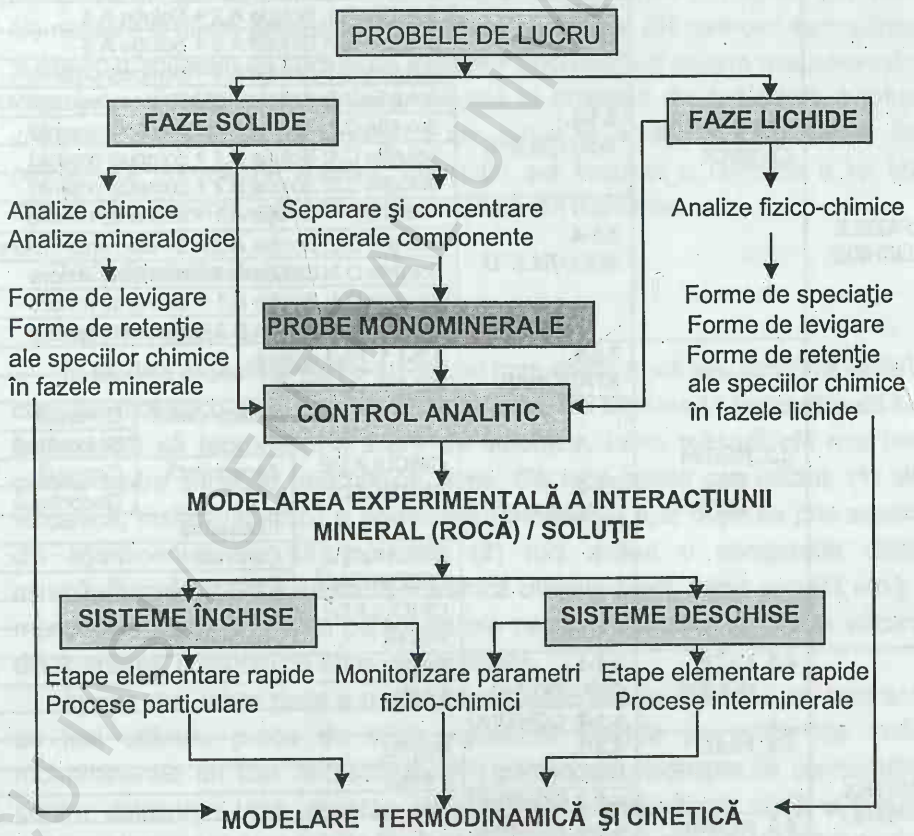


Figura VI.1. Studiul dinamicii sistemelor mineral / soluţie – strategia experimentală.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul VI.1. Variantele experimentale abordate la studiul procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice.

1. REGIM DE LUCRU	1.1. STATIC		1.1-1. Sistem închis		
	1.2. DINAMIC		1.2-1. Sistem închis		
			1.2-2. Sistem deschis		
2. FAZELE SOLIDE	2.1. PULBERE	2.1-1. Monostrat[1]	2.1-1.1. Monomineral		
			2.1-1.2. Polimineral		
		2.1-2. Polistrat[1]	2.1-2.1. Monomineral	Distribuţie continuă	
				Distribuţie discontinuă	
			2.1-2.2. Polimineral	Distribuţie continuă	
				Distribuţie discontinuă	
	2.2. SECŢIUNI LUSTRUITE		2.2-1. Monomineral		
			2.2-2. Polimineral (rocă)		
3. FAZELE LICHIDE	3.1. COMPOZIŢIA CHIMICĂ	3.1-1. *SOLUŢIILE A*	Soluţiile A.1: H_2O bidistilată		
			Soluţiile A.2: H_2O bidistilată + acid		
			Soluţiile A.3: H_2O bidistilată + bază		
			Soluţiile A.4: H_2O bidistilată + săruri		
		3.1-2. *SOLUŢIILE B*	Soluţiile B.1: Soluţie A.2 + Soluţie A.4		
			Soluţiile B.2: Soluţie A.3 + Soluţie A.4		
		3.1-3. *SOLUŢIILE C*	Soluţiile C.1: Soluţie A.1 + compuşi organici		
			Soluţiile C.2: Soluţie A.2/A.3+ compuşi organici		
			Soluţiile C.3: Soluţie A.4 + compuşi organici		
			Soluţiile C.4: Soluţie B.1 + compuşi organici		
			Soluţiile C.5: Soluţie B.2 + compuşi organici		
		3.1-4. *SOLUŢIILE D*	Soluţiile D.1: Soluţie A.1 + elemente minore		
			Soluţiile D.2: Soluţie A.2/A.3+ elemente minore		
			Soluţiile D.3: Soluţie A.4 + elemente minore		
			Soluţiile D.4: Soluţie B.1 + elemente minore		
			Soluţiile D.5: Soluţie B.2 + elemente minore		
	3.2. REGIM DE LUCRU	3.2-1. STAŢIONAR	3.2-1.1. Fără agitare		
			3.2-1.2. Cu agitare		
		3.2-2. CIRCULANT[2]	CIRCULAŢIE VERTICALĂ	Descendentă	Continuă
					Discontinuă
				Ascendentă	Continuă
					Discontinuă
				Fluctuantă	
			CIRCULAŢIE ORIZONTALĂ	Continuă	
				Discontinuă	
			CIRCULAŢIE MIXTĂ	Continuă	
				Discontinuă	
4. CONTROL ANALITIC[3]	4.1. FAZE SOLIDE	4.1-1. DISCONTINU	INIŢIAL		
			FINAL		
		4.1-2. CONTINU			
	4.2. FAZE LICHIDE	4.2-1. DISCONTINU	INIŢIAL		
			FINAL		
		4.2-2. CONTINU			
	4.3. REGIM TERMIC	4.3-1. NORMAL			
		4.3-2. ÎNCĂLZIRE	CONTINUĂ		
			DISCONTINUĂ		

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Observaţii: [1]Se referă la modul de distribuţie a fazelor solide în instalaţia de laborator. Soluţiile A.2;3;4: au fost preparate prin dizolvarea unui singur compus chimic (acid; hidroxid sau sare anorganică). Soluţiile B: au fost obţinute prin dizolvarea unor săruri anorganice în soluţii acide sau bazice. Soluţiile C: au fost preparate prin adaosul la soluţiile A sau B a unor compuşi organici. Soluţiile D: au fost preparate din soluţiile A sau B prin adaosul de componenţi chimici anorganici cu rol de component minor în tufurile vulcanice şi zeoliţii naturali. [2]Regimul de lucru circulant se referă la modul de circulaţie a fazelor lichide în instalaţiile de laborator; regimul de lucru cu circulaţie mixtă a fazelor lichide se obţine prin combinarea primelor două variante.

În studiile efectuate un accent deosebit a fost pus pe o serie de aspecte care, în opinia noastră, au un rol important în dinamica sistemelor mineral / soluţie: (1) rolul proceselor elementare rapide; (2) regimul fluctuant al condiţiilor fizico-chimice; (3) diferenţierea geochimică la interfaţa mineral / soluţie; (4) procesele de speciaţie chimică; (5) cuplajul reactiv dintre procesele geochimice elementare şi dintre procesele geochimice complexe; (6) controlul termodinamic şi cinetic manifestat de fluctuaţiile factorilor fizico-chimici asupra mecanismelor şi vitezei de migrare a elementelor chimice în procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice. Deşi în acest studiu nu am putut da soluţii univoce pentru toate problemele enumerate anterior, cel puţin s-a încercat o corelare a lor într-o manieră nouă pentru cercetarea geochimică din România.

VI.3. Probele de lucru

VI.3-1. Fazele solide

În studiile experimentale s-au utilizat faze solide (rocă sau monominerale) cu caracteristici fizico-chimice şi mineralogice variate dispuse în instalaţiile de lucru astfel încât să reproducă la scară de laborator, într-o măsură cât mai fidelă, câteva dintre situaţiile geochimice reale. Ca faze solide am utilizat: (1) sticlă vulcanică, riolitică, dacitică şi andezitică (probele au fost obţinute prin separare din eşantioanele de tuf vulcanic); (2) roci având o compoziţie chimică asemănătoare probelor de sticlă vulcanică utilizate (riolit; dacit; andezit etc.); (3) monominerale care apar în paragenezele zeoliţilor descrise în tufurile vulcanice din România: polimorfi de silice; feldspaţi etc.

În cea mai mare parte a modelărilor experimentale realizate, ca faze solide au fost utilizate probe de sticlă vulcanică. Studiile pe probe de rocă şi monominerale au fost necesare pentru obţinerea unor date de comparaţie şi pentru detalierea unor aspecte particulare ale interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie. Un aspect deosebit de important în studiile noastre l-a constituit controlul analitic al fazelor solide utilizate. Acesta s-a efectuat înainte şi după terminarea

studiilor experimentale şi a constat în: analize chimice, analize prin difracţie cu raze X, analize prin spectroscopie de IR, analize termice şi studii microscopice. Determinarea formelor de retenţie a elementelor chimice în fazele solide s-a realizat în baza analizelor chimico-mineralogice efectuate pe probele solide înainte şi după interacţiunea cu fazele lichide. De asemenea, atât monitorizarea compoziţiei chimice, a pH-lui şi potenţialului redox în fazele lichide, cât şi determinările *„in situ"* au permis evaluarea formelor de levigare şi de speciaţie al unor elemente chimice şi compuşi organici din componenţa fazelor solide.

VI.3-2. Fazele lichide

Fazele lichide necesare experimentelor au fost preparate astfel încât să aproximeze, într-o măsură cât mai bună, compoziţiile chimice şi proprietăţile fizico-chimice ale unor ape naturale (marine, de râu sau meteorice), iar modul lor de circulaţie în instalaţiile de lucru a încercat să reproducă o parte dintre situaţiile geochimice reale care pot să apară în cazul zeolitizării tufurilor vulcanice. În *tabelul VI.1* sunt prezentate soluţiile utilizate de noi ca faze lichide în modelările experimentale şi câteva referiri la modul de preparare a acestora. Pentru prepararea acestor soluţii s-au utilizat numai reactivi de puritate analitică, operaţiile de preparare fiind efectuate sub un sever control analitic.

Soluţiile utilizate au fost preparate cu parametrii fizico-chimici corespunzători fiecărui caz modelat experimental. Practic, toate soluţiile de lucru (cu excepţia soluţiei A.1; *tabelul VI.1*) au fost preparate astfel încât acestea să conţină principalii componenţi (elementele chimice majore) ai soluţiilor apoase naturale, în concentraţiile corespunzătoare fiecărei variante experimentale aplicate. Soluţiile A şi B au avut în componenţa lor numai elementele majore ale soluţiilor apoase naturale. Soluţiile C şi D au fost preparate prin adaosuri controlate, în cote părţi din soluţiile A şi B, ale anumitor compuşi organici sau elemente chimice cu rol de componenţi minori în soluţiile apoase naturale şi / sau tufurile vulcanice.

Formele de speciaţie ale elementelor chimice au fost determinate pe baza rezultatelor obţinute prin: (1) monitorizarea compoziţiei chimice, a pH-lui şi potenţialului redox în timpul interacţiunii mineral (rocă) / soluţie; (2) studiul proceselor de speciaţie chimică; (3) determinări „in situ" cu senzori electrochimici element-selectivi. Regimul fluctuant al parametrilor fizico-chimici a fost asigurat prin: (1) modificarea controlată a compoziţiei, pH-lui, potenţialului redox şi a regimului de circulaţie a fazelor lichide; (2) modificarea presiunii şi temperaturii în instalaţiile de lucru; (3) prin controlul granulometriei, grosimii straturilor şi a modului de distribuţie a fazelor solide în instalaţiile de lucru.

VI.4. Instalaţiile şi aparatura experimentală

VI.4-1. Studiul proceselor în regim static

Modelările experimentale realizate în regim static au avut trei obiective principale: (1) studiul proceselor globale; (2) studiul proceselor de la interfaţa mineral / soluţie; (3) studiul unor procese elementare sau etape de reacţie rapide. În *figurile VI.2* şi *VI.3* sunt prezentate schemele de principiu pentru două dintre instalaţiile experimentale utilizate de noi în realizarea acestui studiu.

Varianta A.1 (*figura VI.2*). Componenta principală o constituie microreactorul (1), construit din sticlă Pyrex, cu un volum total de 1250 cm^3 şi utilizat la un volum de lucru optim de 800 cm^3. În interiorul microreactorului fazele solide (19) sunt plasate pe un suport (18) confecţionat din teflon sub forma unei plăci perforate. În această variantă de lucru este necesar ca granulaţia fazelor solide să fie mai mare decât diametrul găurilor din suportul de teflon (18). Dacă este necesară agitarea fazei lichide fără perturbarea fazei solide sub placa suport pentru fazele solide se plasează stirerul (6) pentru agitatorul magnetic (5). În acest caz turaţia agitatorului magnetic se stabileşte astfel încât circulaţia soluţiei de sub placa suport de teflon să nu producă dispersarea fazei solide. Pentru agitarea soluţiei de deasupra fazei solide se poate utiliza un agitator mecanic (9) având o formă adecvată şi reglat la o turaţie care să nu perturbe faza solidă. Dacă nu interesează starea fazei solide, atunci se poate renunţa la placa suport (18), agitarea putându-se realiza magnetic şi / sau mecanic.

Pentru experimentele în care este necesară încălzirea, la microreactor (1) se poate ataşa o manta de încălzire electrică (2) prevăzută cu un regulator de temperatură (3). Controlul temperaturii în microreactor se poate realiza cu un termocuplu / termometru (8). Dacă se realizează monitorizarea pH-lui, potenţialului redox sau a concentraţiei unui component chimic cu ajutorul senzorilor electrochimici, atunci temperatura de lucru în microreactor nu trebuie să depăşească 45°C. În cazul lucrului la temperaturi mai mari de 90°C există riscul deteriorării garniturilor (16) prin intermediul cărora se realizează montarea capacului reactorului, a manşoanelor de etanşare pentru dispozitivul de prelevare a probelor de soluţie, a termometrului sau a agitatorului mecanic, ceea ce poate conduce la contaminarea fazelor reactante sau la modificarea presiunii în microreactor. Dacă se realizează modelarea experimentală la o temperatură constantă, mantaua de încălzire se poate îndepărta, iar reactorul se termostatează. În acest caz se poate realiza numai agitarea mecanică. Monitorizarea pH-lui, potenţialului redox sau a concentraţiei unui element chimic

se poate realiza cu ajutorul unor cupluri de senzori electrochimici adecvaţi (7), care sunt fixaţi etanş în microreactor prin ştuţurile speciale cu care este prevăzut acesta. Fixarea senzorilor electrochimici la microreactor se poate face fie prin şlif, fie prin intermediul unui manşon de teflon sau poliuretan.

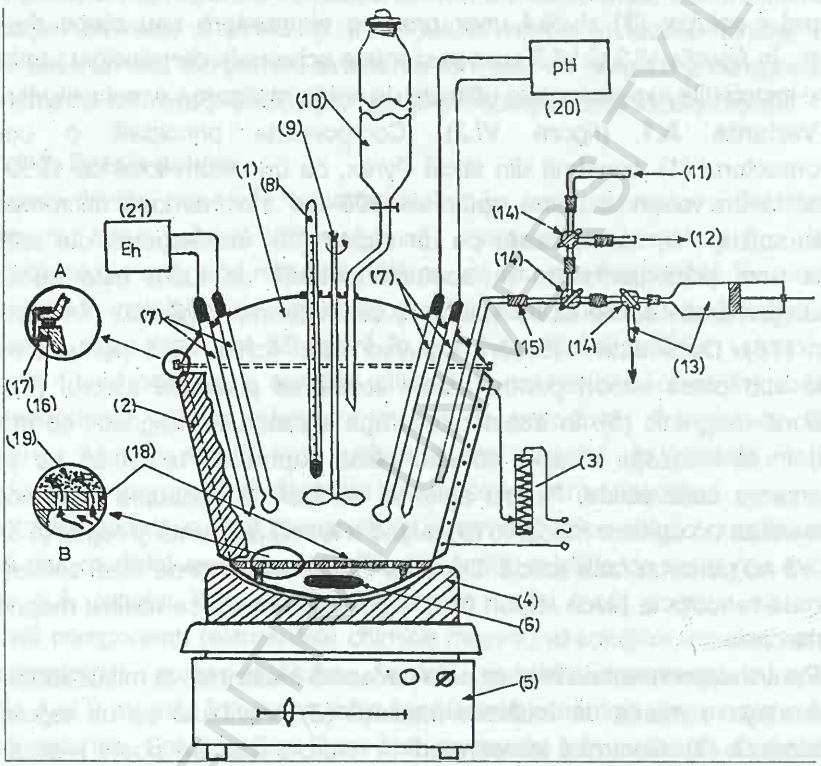


Figura VI.2. Schema de principiu a instalaţiei (A.1) utilizată la modelarea experimentală a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice în regim static: (1) microreactor; (2) manta de încălzire electrică; (3) reostat; (4) placă de aluminiu; (5) agitator magnetic cu plită de încălzire; (6) stirer; (7) senzori electrochimici; (8) termometru (termocuplu); (9) agitator mecanic; (10) pâlnie picurătoare (dispozitiv de dozare a fazei lichide); (11) tub racordare la butelii de gaze (sau instalaţii de preparare a gazelor în laborator); (12) tub de racordare la vid; (13) dispozitiv pentru colectarea probelor de soluţie; (14) robinete; (15) tuburi şi racorduri flexibile; (16) garnitură de etanşare; (17) clemă (brăţară) de fixare a capacului şi etanşare a microreactorului; (18) placă suport pentru fazele solide; (19) fază solidă; (20) pH-metru; (21) potenţiometru / ionograf.

Dispozitivul (13) are un rol mai complex, comparativ cu celelalte componente ale instalaţiei. Acesta este utilizat la colectarea probelor de soluţie pentru analize şi pentru controlul condiţiilor de lucru în microreactor, atunci când

se realizează modelarea experimentală la presiuni mai mici sau mai mari decât presiunea atmosferică (instalaţia prezentată nu rezistă la presiuni mai mici de 0,5 atm. şi mai mari de 1,75 atm), sau dacă se lucrează sub fază gazoasă diferită de atmosfera normală (CO_2; H_2S; N_2; Ar etc.). Prin sistemul de tuburi (11;12), racorduri flexibile (15) şi robinete (14) se poate conecta microreactorul la vid, la o butelie sau la o instalaţie de preparare a gazelor, necesare realizării atmosferei în microreactor. Presiunea din microreactor se poate urmări cu un manometru obişnuit. Pentru prelevarea probelor de soluţie din microreactor, în vederea efectuării analizelor chimice, se utilizează dispozitivul tip „seringă" (13) montat la sistemul de tuburi care este prevăzut cu o capilară imersată în faza lichidă din microreactor. Dacă se urmăreşte evoluţia etapelor iniţiale rapide ale interacţiunii mineral / soluţie sau pentru studiul sistemelor omogene lichide, la microreactor poate fi montată o pâlnie picurătoare sau un dispozitiv de dozare (10) pentru introducerea fazei lichide în microreactor.

Varianta A.2 (*figura VI.3*). Instalaţia constă dintr-un cilindru de teflon sau sticlă Pyrex (1), cu diametrul de 60 mm şi înălţimea de 100 mm. La partea inferioară a cilindrului se fixează proba solidă (2), sub formă de secţiune lustruită, prin lipire cu un adeziv inert chimic. Este recomandat ca cilindrul să aibă o margine exterioară care se fixează pe proba solidă, iar etanşarea să se realizeze, pe cât posibil, prin părţile exterioare ale cilindrului. La partea superioară se fixează etanş, prin îmbinare demontabilă, un capac (3), confecţionat din acelaşi material ca şi cilindrul. Pe capac se montează senzorii electrochimici (4), conectaţi la pH-metru / potenţiometru / ionograf (5), termometrul / termocuplul (6) şi, dacă este necesar, agitatorul mecanic (7). Probele de soluţie pentru analiză, atunci când este cazul, se colectează cu ajutorul dispozitivului tip seringă (9) prin intermediul capilarei (8). După scopul urmărit de modelările experimentale, la instalaţia de lucru se poate monta o pâlnie picurătoare (10) sau un dispozitiv de dozare a fazelor lichide, respectiv un dispozitiv de control şi reglare a condiţiilor din instalaţia de lucru (dispozitivul 13 de la instalaţia A.1).

Această instalaţie a fost utilizată numai pentru studiul proceselor de la interfaţa mineral / soluţie (în condiţii statice şi fără agitare): procesele acido-bazice şi procesele redox superficiale, procesele de complexare şi adsorbţie la interfaţă. Pentru studiul proceselor acido-bazice superficiale s-au utilizat două cupluri de senzori electrochimici montaţi la distanţe diferite faţă de suprafaţa fazei solide. Un cuplu de senzori a fost montat la cca 1,5 mm, iar al doilea cuplu de senzori a fost montat la cca 20 mm de suprafaţa fazei solide (*figura VI.3*). Această manieră de lucru a permis determinarea simultană a pH-lui, potenţialului

redox şi a concentraţiilor anumitor specii chimice, atât la interfaţa mineral / soluţie, cât şi în masa soluţiei. O variantă puţin modificată a acestei instalaţii, în care pâlnia picurătoare a fost înlocuită cu o microbiuretă, a permis studiul proceselor de difuzie a cationilor metalici în fazele metastabile de geluri (silicatice şi aluminosilicatice) formate prin precipitare la suprafaţa fazei solide, în condiţii statice şi fără agitare.

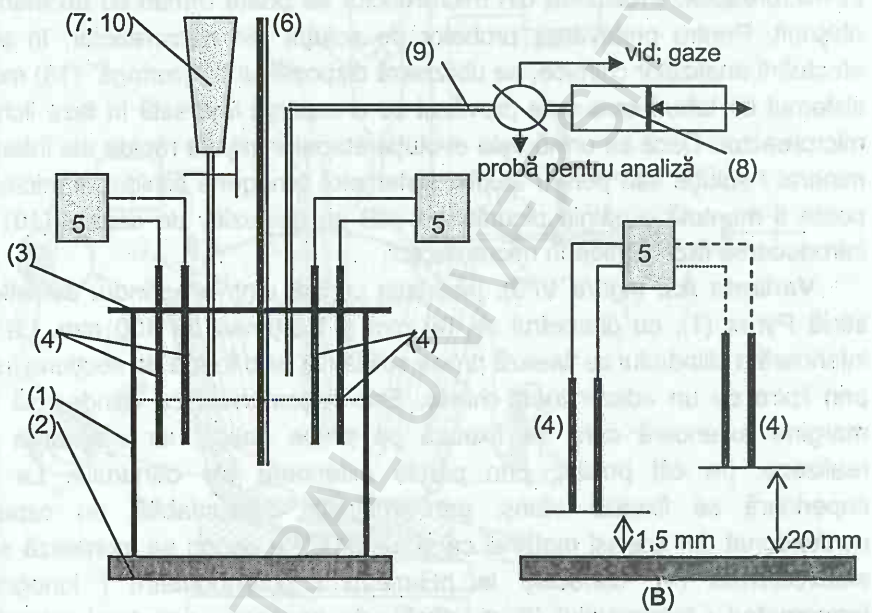


Figura VI.3. Schema de principiu a instalaţiei A.2 utilizată la modelarea experimentală a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice în regim static: (1) cilindru de teflon sau sticlă Pyrex; (2) proba solidă (sub formă de secţiune lustruită); (3) capac etanş; (4) senzori electrochimici; (5) pH-metru / potenţiometru / ionograf; (6) termometru / termocuplu; (7) agitator mecanic; (8) dispozitiv pentru colectarea probelor de soluţie; (9) capilară din sticlă; (10) pâlnie picurătoare; (B) modul de fixare a senzorilor electrochimici la studiul proceselor de la interfaţa mineral / soluţie.

Instalaţia A.2 prezintă o serie de inconveniente: (**1**) nu se pot realiza studii decât la temperatură obişnuită; adaptarea unei mantale de încălzire ataşată la pereţii exteriori ai instalaţiei nu asigură o încălzire uniformă a soluţiei şi a fazei solide; (**2**) în cazul experimentelor care necesită încălziri, controlul temperaturii în instalaţie nu poate fi realizat în mod riguros; (**3**) nu permite efectuarea de experimente la presiuni > 1,5 atm. sau < 0,75 atm.; (**4**) dificultăţi în realizarea agitării fazei lichide; (**5**) flexibilitate de lucru redusă şi adaptabilitate mică în raport cu parametrii fizico-chimici operaţionali.

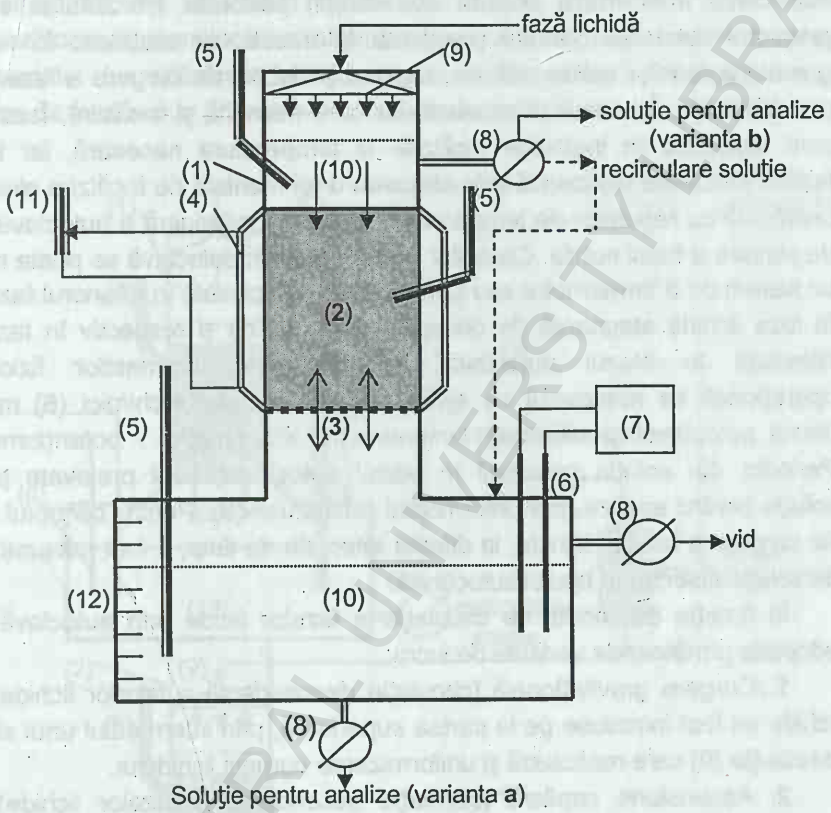


Figura VI.4. Schema de principiu a instalaţiei B.1 utilizată la modelarea experimentală a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice, în regim dinamic: (1) autoclavă; (2) faza solidă; (3) suport pentru faza solidă; (4) manta de încălzire electrică; (5) termometre (termocupluri); (6) senzori electrochimic; (7) ionometru / pH-metru / potenţiometru; (8) robinete; (9) sistem de distribuţie a fazei fluide; (10) fază lichidă; (11) reostat; (12) blazul autoclavei. Cu linii întrerupte este figurată circulaţia fazelor lichide.

VI.4-2. Studiul proceselor în regim dinamic

Experimental au fost utilizate trei tipuri principale de instalaţii de la care au fost derivate, prin operarea unor modificări mai mari sau mai mici, diferite variante de lucru utilizate pentru realizarea unor studii cu caracter particular.

Varianta B.1. (*figura VI.4*; numită de noi „*autoclava monostrat*"). Componenta principală a instalaţiei o constituie autoclava (1), de formă cilindrică, confecţionată din sticlă Jena, închisă etanş la ambele capete prin îmbinări demontabile. Fazele solide (2) sunt plasate în interiorul autoclavei pe un suport special (3) confecţionat din sticlă (de acelaşi tip ca şi autoclava) sau din teflon,

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sub forma unor mase filtrante sau discuri perforate. Porozitatea suportului, respectiv diametrul găurilor practicate în acesta, se stabilesc în funcţie de granulaţia fazelor solide utilizate, regimul şi debitul de curgere a fazelor lichide prin instalaţie. În cazul experimentelor care necesită şi încălzire, fazele lichide sunt introduse în instalaţie încălzite la temperatura necesară, iar încălzirea fazelor solide se realizează prin ataşarea unei mantale de încălzire electrică (4), prevăzută cu regulator de temperatură, la partea exterioară a autoclavei în zona de plasare a fazei solide. Controlul temperaturii în autoclavă se poate realiza cu un sistem de 3 termometre sau termocupluri (5), plasate în interiorul fazei solide, în faza lichidă stagnantă de deasupra fazei solide şi respectiv în faza lichidă colectată în blazul autoclavei. Monitorizarea parametrilor fizico-chimici operaţionali se realizează cu ajutorul senzorilor electrochimici (6) montaţi la blazul autoclavei şi conectaţi la ionometrul / pH-metrul / potenţiometrul (7). Periodic, din soluţia colectată în blazul autoclavei, sunt prelevate probe de soluţie pentru analize, prin intermediul robinetului (8). Pentru controlul debitului de curgere a fazelor lichide, la diferite intervale de timp, a fost măsurat volumul de soluţie colectat în blazul autoclavei.

În funcţie de modul de circulaţie a fazelor fluide prin autoclavă au fost adoptate următoarele variante de lucru:

1. Curgere gravitaţională (circulaţie descendentă a fazelor lichide): fazele lichide au fost introduse pe la partea superioară, prin intermediul unui sistem de distribuţie (9) care realizează şi uniformizarea curgerii lichidului.

2. Ascensiune capilară (circulaţie ascendentă a fazelor lichide): fazele lichide au fost introduse pe la partea inferioară a autoclavei. În acest caz, vasul de blaz a fost înlocuit cu sistemul de distribuţie a lichidului (8), iar soluţia a fost colectată, după trecerea prin stratul de solid, prin intermediul unui tub cu robinet, într-un vas separat prevăzut cu anexele montate pe blazul coloanei (senzori electrochimici, termometre etc.).

3. Regim de curgere fluctuant: iniţial fazele lichide au fost introduse în autoclavă pe la partea inferioară, analog cazului (2), iar după evacuarea aproape integrală a soluţiei pe la partea inferioară, aceasta a fost reintrodusă în autoclavă pe la partea superioară, analog cazului (1). Practic a fost variat nivelul hidrostatic al fazei lichide în autoclavă astfel încât să se realizeze periodic acoperirea integrală a fazei solide cu soluţie şi eliminarea integrală a soluţiei din faza solidă.

În raport cu modul de distribuţie a fazei solide în instalaţia de lucru, se pot realiza mai multe variante de lucru: (**a**) fază monominerală în monostrat; (**b**) fază monomineral în polistrat; (**c**) fază poliminerală în monostrat; (**d**) fază poliminerală în multistrat. În variantele polistrat, fazele solide au fost plasate pe suporţi

individuali şi dispuse în straturi succesive conform succesiunii mineralogice corespunzătoare coloanelor litostratigrafice sau conform unei anumite strategii experimentale. La utilizarea acestor variante de lucru, între două straturi succesive de faze solide au fost intercalate straturi subţiri de vată minerală.

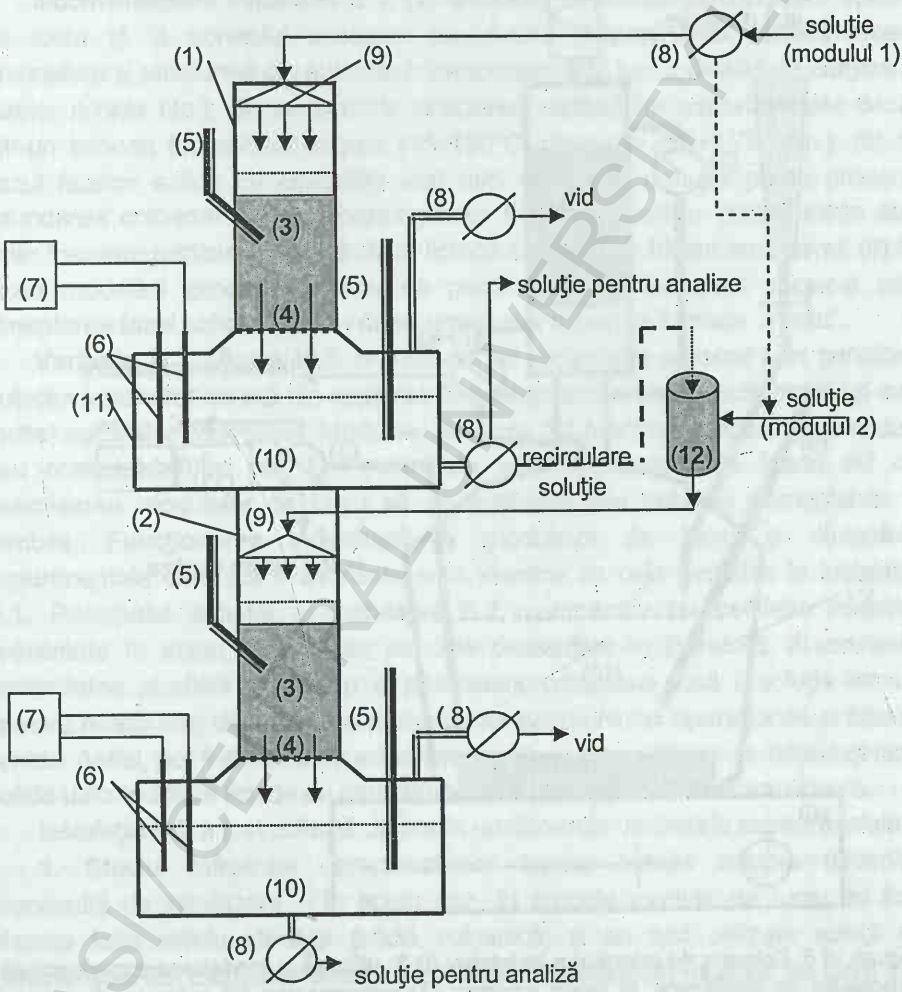


Figura VI.5. Schema de principiu a instalaţiei (B.2) utilizată la modelarea experimentală a procesului de zeolitizare în regim dinamic: (1; 2) module de lucru (autoclave tip B.1); (3) faze solide; (4) suporţi pentru fazele solide; (5) termometre (termocupluri); (6) senzori electrochimici; (7) ionometru / pH-metru / potenţiometru; (8) robinete; (9) sisteme de distribuţie a fazelor lichide; (10) faze lichide; (11) blazul autoclavei; (12) vas tampon pentru ajustarea parametrilor fizico-chimici ai soluţiilor de intrare în modulul de lucru 2.

BCU "ASIT CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY"

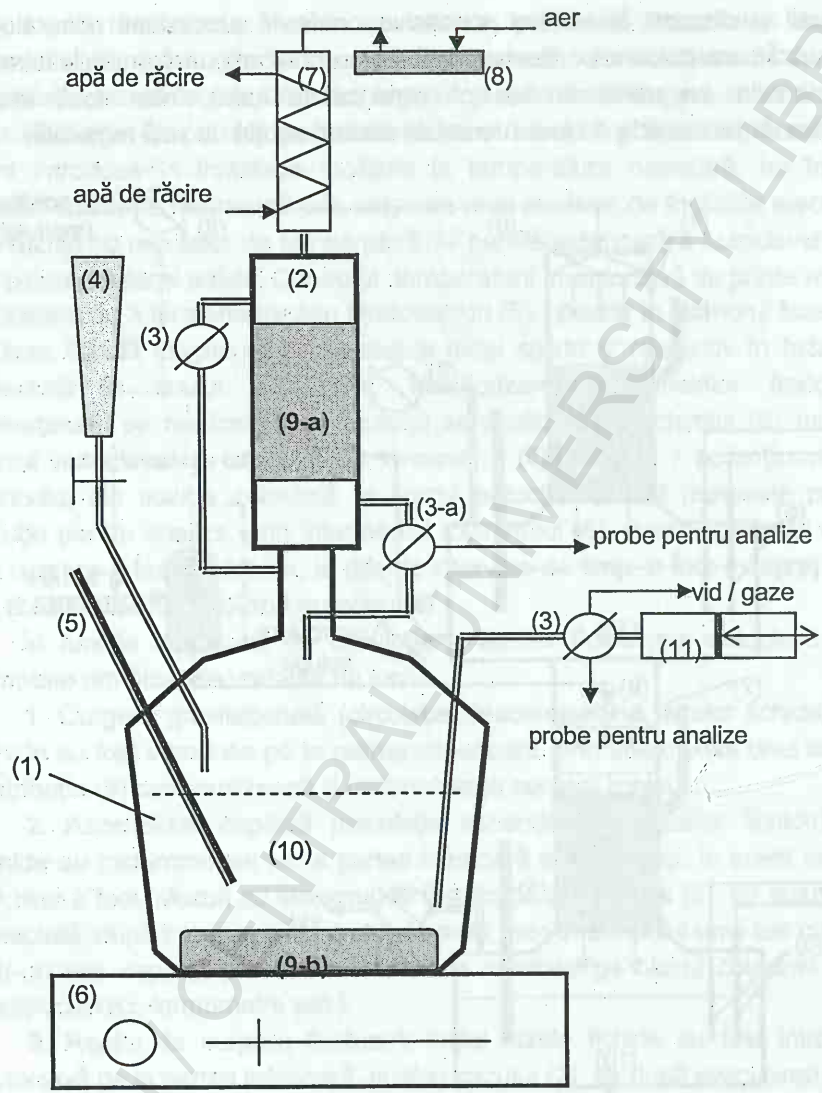


Figura VI.6. Schema de principiu a instalaţiei (B.3) utilizată la modelarea experimentală a procesului de zeolitizare, în regim dinamic: (1) microreactor; (2) extractor Soxhlet; (3) robinete de deviere; (4) pâlnie picurătoare; (5) termometru (termocuplu); (6) agitator magnetic cu plită de încălzire; (7) refrigerent de reflux; (8) tub cu umplutură de protecţie; (9) faze solide; (10) faze lichide; (11) dispozitive de prelevare a probelor pentru analize.

Din punct de vedere experimental, instalaţia B.1 are mai multe avantaje, fiind foarte flexibilă şi uşor de adaptat la diferite variante de lucru, atât pentru

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

studiul proceselor rapide, cât şi pentru studiul proceselor lente care necesită monitorizări ale parametrilor fizico-chimici operaţionali pe intervale relativ mari de timp. Prin modificări adecvate, instalaţia a fost utilizată şi la studiul proceselor de speciaţie chimică.

Inconvenientele instalaţiei B.1: (**1**) dificultăţi în realizarea condiţiilor optime de lucru şi la controlul acestora pe durata determinărilor experimentale (atmosfera şi presiunea din autoclavă; temperatura de lucru; debitul de curgere a fazelor lichide etc.); (**2**) nu permite realizarea modelărilor experimentale decât într-un interval termo-baric îngust (15÷150°C, respectiv 0,5÷1,75 atm.); (**3**) în cazul fazelor solide cu granulaţii mai mici de 0,100 mm se poate produce înfundarea coloanei prin astuparea porilor suportului pentru fazele solide sau chiar trecerea particulelor fine în faza lichidă colectată în blazul autoclavei; (**4**) în cazul modelării proceselor lente se poate produce blocarea coloanei prin cimentarea fazei solide sau prin depunerea unor minerale formate „in situ".

Varianta B.2. (*figura VI.5*; numită de noi „*autoclava polistrat*"). În principiu, autoclava polistrat constă din cuplarea în acelaşi ansamblu a două (posibil şi mai multe) autoclave monostrat. Modulele de lucru pot funcţiona separat (individual) sau conectate între ele. Din punct de vedere practic este foarte util ca asamblarea modulelor de lucru să se realizeze prin îmbinări demontabile şi flexibile. Funcţionarea individuală a modulelor de lucru şi variantele experimentale care pot fi abordate sunt identice cu cele descrise la instalaţia B.1. Principalul avantaj al instalaţiei B.2, comparativ cu celelalte instalaţii prezentate în acest capitol sau cu cele prezentate în literatură, îl constituie posibilitatea studierii în detaliu a proceselor complexe rocă / soluţie într-un spectru relativ larg de variaţie a parametrilor fizico-chimici operaţionali ai fazelor lichide. Astfel, pot fi studiate simultan procesele de interacţiune ale aceleiaşi faze solide utilizând faze lichide cu caracteristici fizico-chimice diferite, sau invers.

Instalaţia B.2 a fost utilizată de noi în următoarele variantele experimentale:

1. Studiul influenţei caracteristicilor fazelor lichide asupra dinamicii procesului de zeolitizare – în acest caz, în ambele module de lucru au fost plasate faze solide identice (sticlă vulcanică) şi au fost utilizate soluţii cu caracteristici fizico-chimice diferite: (**a**) soluţia rezultată din modulul de lucru 1 a fost utilizată ca soluţie de intrare în modulul de lucru 2 fără ajustarea parametrilor fizico-chimici operaţionali; (**b**) soluţia de intrare în modulul de lucru 2 a fost obţinută prin ajustarea corespunzătoare a parametrilor fizico-chimici operaţionali ai soluţiei rezultate din modulul de lucru 1; (**c**) ca soluţie de intrare în modulul de lucru 2 s-a utilizat o soluţie „proaspătă" cu valori ale parametrilor fizico-chimici operaţionali diferite de cele ale soluţiei de intrare în modulul de lucru 1.

2. Studiul susceptibilităţii la zeolitizare a diferitelor faze solide (sticle vulcanice sau monominerale) – în acest caz, în modulele de lucru au fost plasate faze solide diferite, însă ca soluţii de intrare au fost utilizate faze lichide cu proprietăţi fizico-chimice identice.

În linii generale, instalaţia experimentală B.2 prezintă o serie de inconveniente similare cu cele specificate la instalaţia B.1. Unul din principalele dezavantaje ale acestei instalaţii, utilizată practic în variantele descrise anterior, constă în dificultăţile pe care le presupune realizarea şi controlul condiţiilor optime de lucru în regim fluctuant de circulaţie a fazelor lichide.

Varianta B.3. (*figura VI.6*). Această variantă de instalaţie a fost realizată prin modificarea unor modele descrise în literatura de specialitate. Componenta principală a instalaţiei o reprezintă un microreactor (1), confecţionat din sticlă Jena, cu volumul maxim de 750 cm^3, la care a fost montat un extractor Soxhlet (2) având tubulatura modificată faţă de modelul original, prin intercalarea pe tuburile capilare, care fac legătura cu microreactorul, a unor robinete de deviere (3), cu scopul de a realiza un control optim asupra caracteristicilor fizico-chimice şi a regimului de circulaţie în instalaţie a fazelor lichide. Introducerea fazei lichide în microreactor s-a realizat cu ajutorul pâlniei picurătoare (4) fixată prin şlif. La extractorul Soxhlet se montează un refrigerent de reflux (7) şi un tub de sticlă (8) care conţine o umplutură adecvată pentru limitarea influenţelor diferiţilor componenţi ai atmosferei (CO_2; O_2; H_2O etc.) asupra proceselor din instalaţia de lucru. Încălzirea şi agitarea amestecului heterogen din microreactor se realizează cu ajutorul unui agitator magnetic prevăzut cu plită de încălzire (6) şi, dacă este necesar, se poate ataşa la microreactor o manta de încălzire electrică, similară celei descrise la instalaţiile anterioare. Controlul temperaturii în microreactor se realizează cu ajutorul unui termometru sau termocuplu (5).

Practic, instalaţia B.3 poate fi utilizată în trei variante de lucru:

1. Cele două faze se contactează direct în microreactor şi se încălzeşte programat amestecul heterogen din microreactor. La intervale de timp bine stabilite se iau probe de soluţie pentru analize din microreactor, cu ajutorul dispozitivului (11), şi din faza lichidă acumulată în extractorul Soxhlet prin condensarea vaporilor eliminaţi din microreactor, cu ajutorul dispozitivului (11) montat la robinetul de deviere (3-a). Această variantă de lucru permite studiul procesului de zeolitizare în sistem închis cu evaporarea continuă / discontinuă a fazei lichide (în condiţiile creşterii salinităţii mediului).

2. Faza solidă se plasează în extractorul Soxhlet, iar faza lichidă în microreactor. În acest caz, faza lichidă condensată în extractor, după contactarea cu faza solidă, poate fi recirculată sau poate fi eliminată continuu

prin intermediul robinetului de deviere (3-a). Probele de soluţie pentru analiză se colectează similar cazului precedent. Această variantă experimentală permite studiul procesului de zeolitizare în sistem închis cu salinitate constantă / variabilă.

3. Faza solidă se plasează în modul următor: o parte în microreactor, unde se contactează cu faza lichidă, iar o parte se plasează în extractorul Soxhlet (se pot utiliza două probe solide identice sau diferite din punct de vedere chimico-mineralogic). Această variantă experimentală permite studiul procesului de zeolitizare în condiţii variabile rezultate prin combinarea primelor două variante.

Practic valorile parametrilor fizico-chimici operaţionali se determină pe probe prelevate din instalaţie la diferite intervale de timp. Extinderea domeniului de lucru s-ar putea realiza prin barbotarea în faza lichidă din microreactor a anumitor gaze (CO_2, H_2S, NO_2; SO_3 etc.) în ideea de a studia influenţa acestora asupra proceselor de interacţiune mineral / soluţie.

Deşi această instalaţie oferă foarte multe avantaje de ordin practic, totuşi aplicabilitatea ei este limitată datorită: (**a**) intervalului de presiune restrâns în care poate lucra; (**b**) dificultăţilor foarte mari în menţinerea parametrilor de lucru în limitele propuse; (**c**) limitării drastice a posibilităţilor de realizare a monitorizării parametrilor fizico-chimici operaţionali prin determinări *„in situ"* (la temperaturi de lucru mai mari de 40÷45°C senzorii electrochimici sunt inoperanţi).

VI.4-3. Studiul proceselor de speciaţie

Cea mai mare parte a datelor referitoare la speciaţia chimică existente în literatura de specialitate sunt obţinute prin aplicarea anumitor procedee de modelare teoretică. Aplicaţii ale modelării experimentale, vizând în mod expres procesele de speciaţie chimică, apar mai rar în literatura geochimică, iar datele referitoare la metodologiile de lucru, strategiile experimentale şi aparatura experimentală nu sunt încă sistematizate şi generalizate într-un sistem coerent din punct de vedere analitic. Metodologia de lucru relativ complexă, necesitatea utilizării unor metode analitice variate, durata mare a experimentelor şi instalaţiile de lucru sofisticate constituie probabil impedimente serioase la aplicarea modelărilor experimentale (*M.F.Hochella Jr. şi A.F.White, 1990; H.Severdrup şi P.Warfyinge, 1996; C.Bethke, 1996; W.J.Weber Jr., 2001*).

Tehnicile analitice utilizate în strategiile experimentale curente au fost dezvoltate în vederea determinării concentraţiei totale a componenţilor din fazele solide. Însă, pentru elucidarea mecanismelor proceselor fizico-chimice care se desfăşoară în sistemele geochimice, informaţiile referitoare la fenomenele de speciaţie sunt de o importanţă vitală. Un procedeu analitic ideal pentru dozarea

individuală a speciilor chimice trebuie să fie sensibil, selectiv şi să ofere informaţii clare despre specia chimică a elementului din care provine. De asemenea, este necesar ca procedeul analitic să nu fie distructiv şi să presupună manipulări minime ale probei investigate. Din păcate, majoritatea tehnicilor analitice utilizate în prezent nu pot face distincţie între speciile chimice individuale prezente într-o soluţie la echilibru. Tehnicile de mare eficacitate pentru analiza chimică generală (spectroscopia de absorbţie sau emisie atomică) permit determinarea cantităţii totale a unui element dat din probă şi, în mod necesar, acestea trebuie să fie combinate cu metode cromatografice sau cu alte metode de separare care să permită decelarea speciilor individuale.

Metodele electrochimice au un potenţial mai ridicat în ceea ce priveşte capacitatea de decelare a speciilor chimice dintr-o soluţie, însă şi în acest caz există mai multe impedimente de ordin experimental. Potenţiometria directă cu senzori ion-selectivi, cel puţin în principiu, pare a fi cea mai indicată pentru studiile de speciaţie. Exceptând electrodul de sticlă pentru determinarea pH-lui, majoritatea senzorilor ion-selectivi au o aplicabilitate limitată, fie datorită sensibilităţii lor, fie interferenţelor care apar în soluţii de electroliţi.

Problema speciaţiei chimice a fost abordată de noi pe cele două căi existente în momentul de faţă: (**1**) *experimental*, prin simularea şi modelarea în laborator a diferitelor procese, când s-a încercat determinarea experimentală a formelor de speciaţie prin: (**a**) metode potenţiometrice – s-au utilizat senzori electrochimici ion-selectivi (*K.Cammann, 1979; L.Kékedy, 1987; E.Pungor, 1995; T.R.Crompton, 1996*); (**b**) metode amperometrice – s-a testat posibilitatea utilizării electrozilor cu membrană lichidă ion-selectivi şi a electrozilor metalici modificaţi chimic la analiza chimică a probelor geologice şi la studiul proceselor de speciaţie chimică (*D.K.Gosser Jr., 1994; A.J.Bard şi I.Rubinstein, 1996; A.J. Bard şi L.R.Faulkner, 2001*); (**c**) extracţie cu solvenţi sau în sisteme cu două faze apoase (*Y.Marcus şi A.S.Kertes, 1968; P.Hannaker şi T.C.Hughes, 1977; E. Campos, 1998; L.Dragomir, 2001*) urmată de dozarea speciilor chimice extrase prin metode suficient de sensibile (spectrometrie de absorbţie atomică, spectrometrie de UV-VIS; cromatografie de lichide; potenţiometric etc.) (*W. Fresenius et al., 1988; I.Sârghie, 1995; 2001; J.A. Dean, 1995; T.R.Crompton, 1996*); acolo unde a fost posibil, s-a realizat determinarea „*in situ*" a anumitor specii chimice concomitent cu studiul experimental al dinamicii sistemelor mineral (rocă) / soluţie; (**2**) *modelare teoretică* prin metodele descrise în literatura de specialitate (*W.Stumm şi J.J. Morgan, 1981; F.M.M.Morel, 1983; F.Millero, 1990; 2001; R.Byrne, 2002*).

VII
STUDIUL INTERACŢIUNII STICLĂ VULCANICĂ / SOLUŢIE

VII.1. Strategia experimentală

Strategia experimentală urmată la realizarea acestui studiu (*figura VII.1*) a inclus următoarele etape principale: (**1**) caracterizarea chimico-mineralogică a probelor de lucru, (**2**) studiul interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie în regim dinamic cu circulaţie descendentă a fazelor lichide, (**3**) studiul interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie în regim static, (**4**) studiul proceselor la interfaţa sticlă vulcanică / soluţie (s-au avut în vedere procesele acido-bazice, redox, adsorbţie şi complexare), (**5**) studiul dinamicii sistemelor $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ în soluţii de electroliţi.

Obiectivele studiului, ca şi etapele de lucru, au fost concepute astfel încât prin experimentele realizate să putem obţine informaţii referitoare atât la procesele globale, cât şi la procesele elementare, în condiţii comparabile cu câteva cazuri reale, reprezentative pentru tufurile vulcanice de pe teritoriul României. Studiile au fost conduse astfel încât să se poată realiza o detaliere a elementelor determinante pentru dinamica sistemelor sticlă vulcanică / soluţie, care să permită realizarea unei descrieri acceptabile a mecanismelor de formare a noilor faze minerale.

VII.2. Modelarea experimentală în regim dinamic

VII.2-1. Probele de lucru

Materialul petrografic. Rezultatele prezentate în acest capitol au fost obţinute prin studiul interacţiunii sticlă vulcanică riolitică / soluţie. Ca fază solidă în modelările experimentale s-a utilizat sticlă vulcanică riolitică (*figura VII28*) – separată din proba E.21-2 (tuf vitroclastic, riolitic nezeolitizat – ignimbrit; perimetrul Baia Mare, Oraşul Nou – *v. anexa I, volumul I*).

Probele de sticlă vulcanică au fost mărunţite într-o moară cu bile model „FRITSCH" (35 minute la 800 turaţii / minut) şi apoi mojarate în mojar de agat. Materialul obţinut a fost trecut printr-un set de site calibrate, pentru lucru fiind reţinute numai fracţiunile granulometrice 0,100÷0,160 mm şi 0,045÷0,100 mm (*figura VII.3*). Prima fracţiune granulometrică a fost utilizată pentru studiul interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie în regim dinamic. Opţiunea pentru această granulometrie a probei de lucru este justificată de considerente de ordin experimental (*capitolul VI, volumul II*). În cazul probelor cu granulaţie mai mare, viteza de trecere a fazei lichide prin coloană este prea mare şi nu asigură un timp de contact între faze suficient pentru desfăşurarea proceselor chimice. În cazul

probelor cu granulaţii mai mici, proba solidă din modulele de lucru se tasează, ceea ce determină viteze foarte mici de curgere a soluţiilor, putându-se ajunge chiar la blocarea instalaţiei. A doua fracţiune granulometrică a fost utilizată pentru studiul proceselor de interfaţă. De asemenea, pentru studiul proceselor de interfaţă au fost utilizate şi câteva secţiuni şlefuite, confecţionate din acelaşi eşantion de sticlă vulcanică.

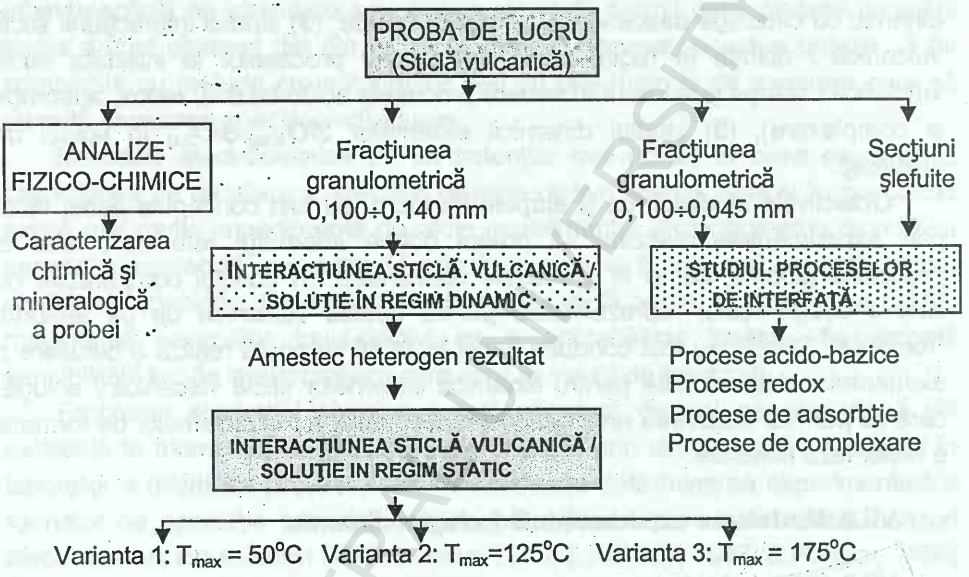


Figura VII.1. Studiul interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie - strategia experimentală.

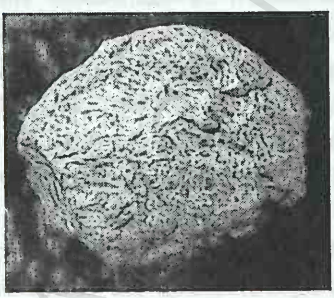


Figura VII.2. Sticla riolitică brută utilizată în studiile experimentale.

După prelucrarea mecanică, probele de lucru au fost supuse unui complex de analize fizico-chimice cu scopul de a determina compoziţia chimică a acestora. Analizele chimice au fost efectuate pe probe medii obţinute din materialul petrografic iniţial (*figura VII.3*). Analizele spectrale în IR, analizele termice şi prin difracţie cu raze X au fost efectuate cu scopul de a determina eventualele impurităţi din probele de lucru (*figura VII.4*).

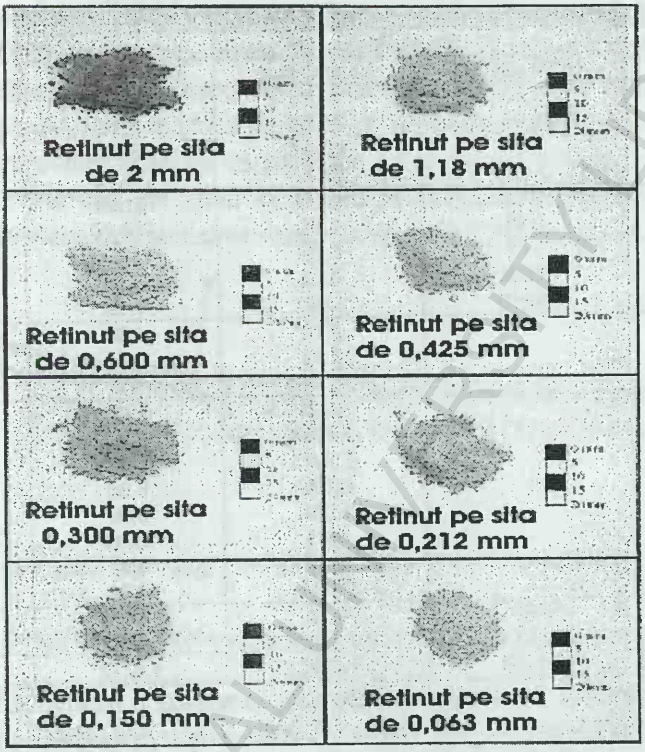


Figura VII.3. Pregătirea sticlei vulcanice riolitice pentru studiile experimentale.

Compoziţia chimică (%, grav.) a sticlei vulcanice utilizată: SiO_2 = 65,07 %; Al_2O_3 = 11,45 %; Fe_2O_3 = 3,81 %; CaO = 2,94 %; MgO =2,10 %; Na_2O = 1,53 %; K_2O = 1,88 %; TiO_2 = 0,61 %; MnO = 0,084 %; P_2O_5 = 0,155 %; P.C = 3,11 %; H_2O = 6,93 %; Pb: 9 ppm; Zn: 59 ppm; Cu: 5 ppm; Ni: 12 ppm; Cr; 30 ppm; V: 29 ppm (Σ = 99,669 %). Din punct de vedere mineralogic, proba de lucru conţine: masă vitroasă: 69,3 %; plagioclaz: 19,6 %; cuarţ: 3,9 %; magnetit / ilmenit: 0,4 %; hornblendă (pseudomorfoză): 1,4 %. Studiul la lupa binoculară şi analizele fizico-chimice efectuate nu au evidenţiat prezenţa produşilor de alterare.

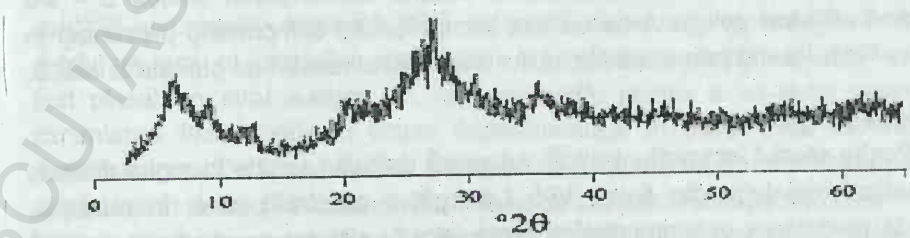


Figura VII.4. Spectrul de raze X pentru proba de sticlă vulcanică utilizată.

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul VII.1. Caracteristicile fizico – chimice ale fazelor lichide utilizate în studiu.

Componenţi, mg/l	Soluţie A		Soluţie B	
	Regim dinamic	Regim static	Regim dinamic	Regim static
Na^+	0,53	19,83	85,48	63,39
K^+	0,15	26,39	9,16	33,49
Mg^{2+}	0,11	12,94	3,20	24,32
Ca^{2+}	0,037	32,37	15,78	5,83
Cl^-	0,42	0,38	61,39	62,24
NO_3^-	0,51	0,55	283,10	265,30
SO_4^-	0,14	0,29	148,65	110,57
CO_3^-	0,026	0,63	7,55	9,61
PO_4^-	0,015	0,092	5,06	2,19
Si	-	5,18	4,95	8,15
Al	-	7,82	0,48	2,35
Fe	-	12,09	1,6	11,64
Ba	-	0,021	0,391	0,421
Cd	-	0,0053	8,73	6,53
Pb	-	0,0065	0,92	0,69
Co	-	0,039	8,85	9,10
Cu	-	0,045	8,09	7,51
Mn	-	0,61	0,047	0,13
Cr	-	0,07	4,87	7,30
Zn	-	0,084	9,04	5,84
pH	3,90	4,19	4,18	5,20
E_h, mV	316	-146	265	-176
ρ, g/cm^3	1,0104	1,0973	1,0272	1,1107

Metodologia de lucru şi metodele analitice sunt prezentate în *capitolul III, volumul I.* Na; K; Ca; Mg – determinări flamfotometrice; Cl^-; NO_3^-; SO_4^{2-}; CO_3^{2-}; PO_4^{3-} – determnări prin HPLC; Si; Al; Fe – determinări prin absorbţie atomică; Ba; Cd; Pb; Co; Cu; Mn; Cr; Zn – determinări prin AAS şi ICP-AES); E_h şi pH – metoda potenţiometrică; ρ – densitatea (la 24,5°C) – metoda picnometrică.

Fazele lichide (soluţiile de lucru). Fazele lichide utilizate la modelarea experimentală a interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie în regim dinamic au fost preparate astfel încât să reproducă într-o măsură cât mai bună compoziţiile chimice şi proprietăţile fizico-chimice ale apelor naturale (meteorice, de râu sau marine). Practic, soluţiile de lucru au fost preparate astfel: soluţia A – care conţine principalii componenţi ai apelor naturale, mai puţin silice şi elementele minore, în concentraţii corespunzătoare fiecărui caz în parte; soluţia B – s-a preparat utilizând soluţia A ca solvent pentru ceilalţi componenţi prezentaţi în *tabelul VII.1.* Pentru prepararea soluţiilor s-au utilizat reactivi de puritate analitică.

VII.2-2. Aparatura

Pentru studiul interacţiunii sticlă vulcanică riolitică / soluţie în regim dinamic s-a utilizat instalaţia din *figura VI.5* („autoclava polistrat") care, în principiu, permite modelarea experimentală a proceselor în sisteme cu gradienţi verticali

(*tabelul VI.1, volumul II*). În ambele module de lucru ale instalaţiei au fost introduse cantităţi aproximativ egale de sticlă vulcanică (*tabelul VII.2*), iar fazele lichide au avut o circulaţie descendentă. În modulul de lucru „1" (superior) a fost utilizată soluţia „A", iar în modulul de lucru „2" (inferior) a fost utilizată soluţia „B". Modul de lucru pentru acest tip de instalaţie a fost descris pe larg în *capitolul VI, volumul II*). Parametrii de lucru ai instalaţiei „autoclavă polistrat" în studiile experimentale efectuate sunt prezentate în *tabelul VII.2* şi în *figurile VII.5;6.*

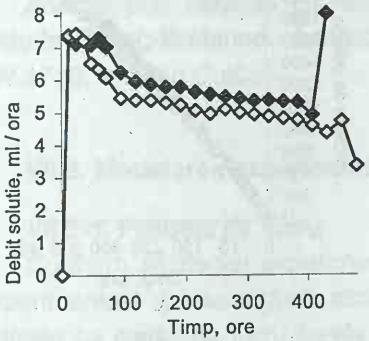


Figura VII.5. Variaţia debitului de soluţie în modulul 1 (◆) şi în modulul 2 (◇).

Tabelul VII.2. Detalii tehnice privind regimul de lucru a instalaţiei „autoclava polistrat".

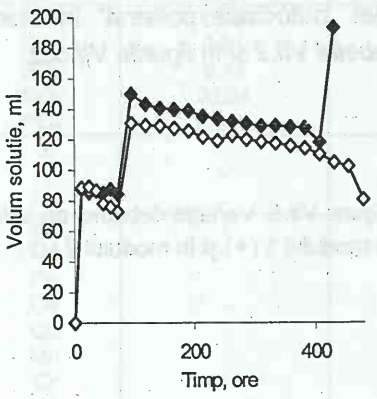
Caracteristici	Modulul 1 (soluţia A)	Modulul 2 (soluţia B)
Temperatura de lucru; K	299,15 ÷303,65	301,65÷305,15
Presiunea; atm.	1	1
Timp de contact între faze; ore	432	480
Debitul soluţiei; cm^3 / oră	5,7870	5,2083
Diametrul coloanei; mm	30	30
Înălţimea stratului de fază solidă	15	17
Masa probei; g	18,1641	18,2012
Granulaţia probei; mm	0,100÷0,160	0,100÷0,1600
Volumul iniţial de soluţie, ml	2500	2500
Volumul soluţiei finale, ml	2484,69	2481,97
Pierderi de soluţie* ; ml	15,31	18,03

*Volumul de soluţie reţinut pe coloană în faza solidă.

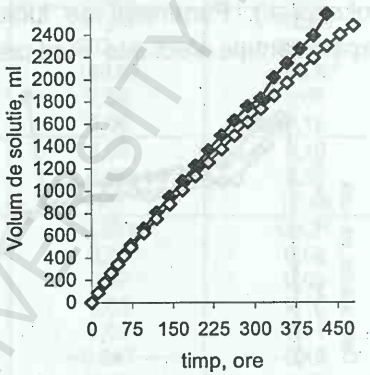
VII.2-3. Procedeul experimental

În cele două module de lucru ale instalaţiei experimentale au fost puse cantităţi aproximativ egale de sticlă vulcanică cu aceeaşi granulaţie. În fiecare modul de lucru al instalaţiei, aproximativ la jumătate din înălţimea fazei solide a fost plasat un strat subţire din vată minerală, pentru a se evita tasarea şi cimentarea fazei solide în timpul experimentului. În acest mod s-a încercat realizarea unui debit aproximativ constant de soluţie (cca 5 cm^3 / oră) prin cele două straturi de sticlă vulcanică. Presiunea de lucru în instalaţie a fost de 1 atm., iar variaţiile de temperatură nu au depăşit ± 5°C faţă de temperatura camerei. La

aceşti parametri de lucru, timpul de contact dintre soluţie şi sticla vulcanică a fost de 432 ore în modulul de lucru 1, respectiv 480 ore în modulul de lucru 2. În ambele module de lucru s-au introdus volume de soluţie egale (2500 cm^3). Pierderile de soluţie datorate retenţiei în faza solidă la sfârşitul experimentului au fost de 15,31 cm^3 în modulul 1, respectiv 18,03 cm^3 în modulul 2.



(a)



(b)

Figura VII.6. (a) volumul de soluţie trecut prin coloanele de lucru în intervalul dintre două determinări; (b) volumul total de soluţie trecut prin coloanele de lucru între două determinări: (◆) modulul 1; (◇) modulul 2.

Pe toată durata de desfăşurare a experimentului a fost urmărită continuu temperatura în stratul de sticlă vulcanică din fiecare modul de lucru, respectiv în soluţiile colectate în blazul fiecărui modul. Cu ajutorul senzorilor electrochimici adecvaţi, montaţi la blazul fiecărui modul de lucru, au fost măsuraţi direct o serie de parametri fizico-chimici: pH, potenţial redox, concentraţiile speciilor chimice din soluţie (Pb^{2+}; Cu^{2+}; Cr^{3+}; Zn^{2+} etc.). Pentru efectuarea analizelor pe soluţiile de lucru după trecerea prin faza solidă, la intervale de timp prestabilite din soluţiile colectate în blazul fiecărui modul de lucru au fost prelevate probe prin intermediul unui dispozitiv special (*figura VI.5, capitolul VI*), fără a fi necesară demontarea instalaţiei şi perturbarea regimului de lucru. După terminarea experimentului atât fazele solide, cât şi soluţiile colectate au fost supuse analizelor fizico-chimice de rigoare şi apoi au fost utilizate la studiul interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie în regim static (*subcapitolul VII.3*).

VII.2-4. Metode analitice

Analiza termică a fost efectuată prin tehnica microanalitică, cu gradient quasi-izoterm. Aparatura: termobalanţă Netzsch (Germania), model TG.209.

Condiţii de lucru: creuzet de platină, atmosferă inertă (argon), referinţă α-Al_2O_3, viteză de încălzire 2,5 °C/minut; masa probei 15 mg; interval termic = 0÷1000°C.

Analiza spectrală în infraroşu a fost efectuată prin tehnica pastilării în KBr, metoda adaosului de matrice în blanc (*D.Bulgariu, 2002*); concentraţia probei în pastilă: 1,32 %. Aparatura: spectrometru de absorbţie în IR Bruker Tensor 27.

Analizele chimice au fost efectuate după procedeele standard descrise în *subcapitolul III.3, volumul I.*

Analiza prin difracţie cu raze X s-a efectuat prin tehnica microanalitică, metoda Bragg-Bretanno. Aparatura: difractometru Phillips automatic, model PW.1710; radiaţia CuK_α.

VII.3. Modelarea experimentală în regim static

VII.3-1. Probele de lucru

Conform strategiei experimentale urmate (*figura VII.1*), pentru modelarea experimentală a interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie în regim static, au fost utilizate ca probe de lucru fazele solide şi soluţiile rezultate după modelarea în regim dinamic. Fazele solide din cele două module de lucru au fost împărţite în 3 părţi aproximativ egale (*tabelul VII.3*), după care au fost introduse în instalaţia adecvată lucrului în regim static şi contactate cu volume bine determinate din soluţiile colectate din acelaşi modul de lucru ca şi fazele solide. Caracteristicile fazelor lichide utilizate la modelarea în regim static sunt date în *tabelul VII.1.*

VII.3-2. Aparatura

Pentru modelarea experimentală a interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie în regim static s-a utilizat instalaţia prezentată în *figura VI.2* (*capitolul VI, volumul II*). Modul de lucru cu acest tip de instalaţie a fost descris pe larg în *capitolul VI.* Parametrii de lucru ai instalaţiei sunt prezentaţi în *tabelul VII.3.*

VII.3-3. Procedeul experimental şi metode analitice

Probele solide rămase în cele două module de lucru după modelarea în regim dinamic au fost supuse analizelor chimice şi fizico-chimice, după care au fost împărţite în trei porţiuni egale şi introduse în instalaţia pentru studiul interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie în regim static. După adăugarea soluţiilor de lucru, s-a procedat la un tratament diferenţiat al sistemelor sticlă vulcanică / soluţie, la valori ale parametrilor operaţionali specificaţi în *tabelul VII.3.* Încălzirea s-a realizat discontinuu până la temperatura maximă prevăzută (cu o eroare de ± 5°C) – cca 4 etape de încălzire în 12 ore, fiecare cu durata de

aproximativ 2 ore, urmate de etape de răcire lentă cu durata de cca 1 oră. Între două astfel de tratamente zilnice, probele au fost lăsate cca 10÷12 ore în repaus la temperatura camerei. Pentru probele provenite din modulul 1 de lucru, acest tratament a fost aplicat timp de 60 zile, iar pentru probele provenite din modulul de lucru 2 tratamentul a fost aplicat timp de 65 zile. Presiunea în instalaţia de lucru a fost menţinută constantă pe toată durata experimentului (1 atm.). După perioadele de tratament, probele (amestecuri heterogene solid / lichid) au fost împărţite în porţiuni aproximativ egale şi lăsate în repaus în cristalizoare (în condiţii normale). Periodic, din soluţiile de deasupra fazelor solide au fost colectate probe pentru analize. Simultan au fost prelevate şi probe din fazele solide care au fost supuse analizelor chimice şi fizico-chimice. După evaporarea completă a fazei lichide, reziduul solid a fost studiat în detaliu (analize chimice, fizico-chimice şi studii microscopice). Pentru studiul fazelor lichide şi produselor solide finale s-au aplicat metodele şi procedeele prezentate în *paragraful VII.2-4.*

Tabelul VII.3. Parametrii de lucru ai instalaţiei utilizată la modelarea experimentală a interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie în regim static.

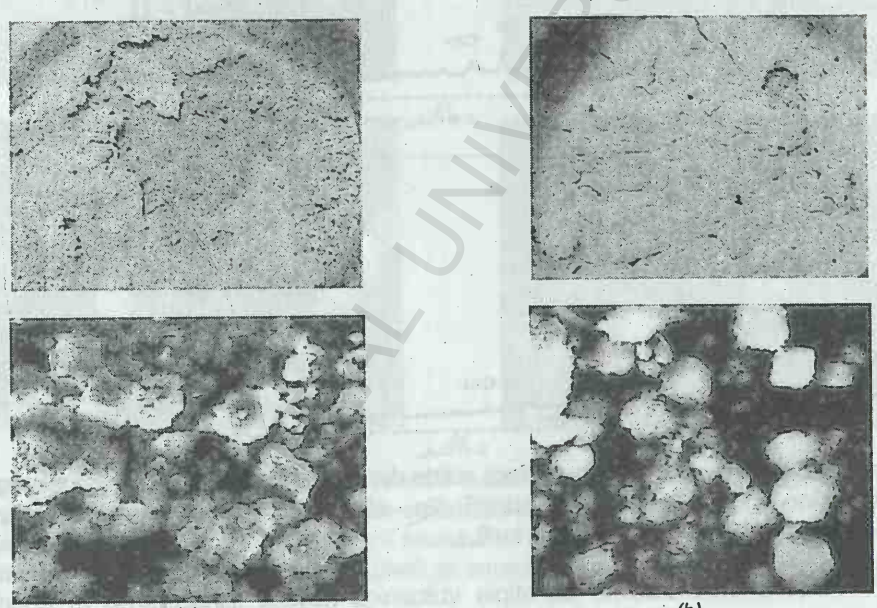
Specificaţii	Proba M.1[1]			Proba M.2[2]		
	Varianta 1	Varianta 2	Varianta 3	Varianta 1	Varianta 2	Varianta 3
Probă, g	4,6776	4,1928	4,1624	4,5467	4,7009	4,3925
Soluţie, cm^3	500	500	500	500	500	500
T_{max}, °C	50	125	175	50	125	175
p, atm.	1	1	1	1	1	1
Timp de contact	60 zile	60 zile	60 zile	65 zile	65 zile	65 zile
pH iniţial[3]	4,19	4,19	4,19	5,20	5,20	5,20
E_h iniţial, mV	-146	-146	-146	-176	-176	-176

[1]Sticlă vulcanică alterată din modulul de lucru 1; [2]Sticlă vulcanică alterată din modulul de lucru 2. [3]Parametrii de lucru (pH şi E_h) ai soluţiilor iniţiale (pentru proba M.1 – soluţia „reziduală" din modulul de lucru 1; pentru proba M.2 – soluţia „reziduală" din modulul de lucru 2) – v. *modelarea în regim dinamic.*

VII.4. Transformări mineralogice la alterarea sticlei vulcanice riolitice

O parte dintre rezultatele experimentale obţinute la modelarea experimentală a interacţiunii sticlă vulcanică riolitică / soluţie în regim dinamic sunt prezentate în *figurile VII.7-26* şi *tabelele VII.4;5.* De asemenea, o serie de rezultate experimentale referitoare la diferite etape elementare şi secvenţe de reacţii ale procesului de zeolitizare (procese de hidroliză; procese de adsorbţie, de complexare şi procese fotoredox la interfaţa mineral / soluţie; dinamica sistemelor $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ în soluţii acide; procese de migrare şi speciaţie chimică în condiţii supergene etc.) au fost prezentate de autori în câteva studii anterioare (*D.Bulgariu et al., 1998; 2000; 2002; 2004*). În discuţiile din acest paragraf vom face şi câteva referiri la aceste rezultate.

Dinamica proceselor globale, tipul şi abundenţa noilor faze minerale formate la alterarea sticlei vulcanice, atât în condiţii dinamice, cât şi în condiţii statice, în afară de parametrii fizico-chimici operaţionali, depind foarte mult de tipul sistemului în care se realizează modelarea, debitul fazei lichide, temperatură şi timpul de contact dintre faze. Stabilirea unor corelaţii directe între variaţiile factorilor fizico-chimici operaţionali, dinamica elementelor chimice, a proceselor chimice elementare sau a transformărilor mineralogice la alterarea sticlei vulcanice riolitice este extrem de dificilă. În unele cazuri, astfel de corelaţii au doar caracter aparent sau particular, fapt care limitează posibilitatea de comparare a datele proprii cu cele din literatură, respectiv generalizarea lor.



(a) (b)

Figura VII.7. Produsele de alterare a sticlei vulcanice riolitice în regim dinamic (în partea de jos a figurii sunt date fotografiile obţinute la lupa binoculară; 15x): (**a**) modulul de lucru 1; (**b**) modulul de lucru 2. Spectrele de raze X şi spectrele de IR pentru ambele probe sunt prezentate în figurile *VII.8; 10*.

Pentru susţinerea ipotezelor, noi am încercat să corelăm datele şi observaţiilor experimentale cu aspectele termodinamice şi cinetice ale proceselor, respectiv cu alte rezultate similare din literatură. De asemenea, în interpretarea proceselor de alterare a sticlei vulcanice riolitice am încercat să evităm extrapolarea şi generalizarea forţată a diferitelor modele şi ipoteze (proprii sau preluate din diferite surse) în ideea de a ne susţine „cu orice preţ" propriul nostru model referitor la dinamica proceselor de zeolitizare a tufurilor vulcanice.

Stabilirea cât mai exactă a limitelelor de aplicabilitate şi a deficienţelor modelului nostru, prin confruntarea cu rezultatele studiilor mineralogico-petrografice şi experimentale, a constituit pentru noi un obiectiv la fel de important ca şi elaborarea modelului în sine.

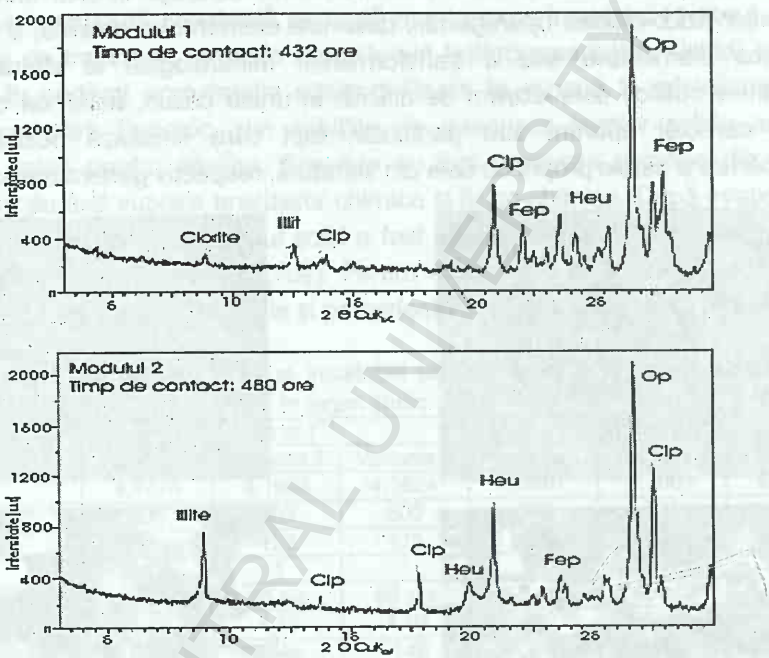
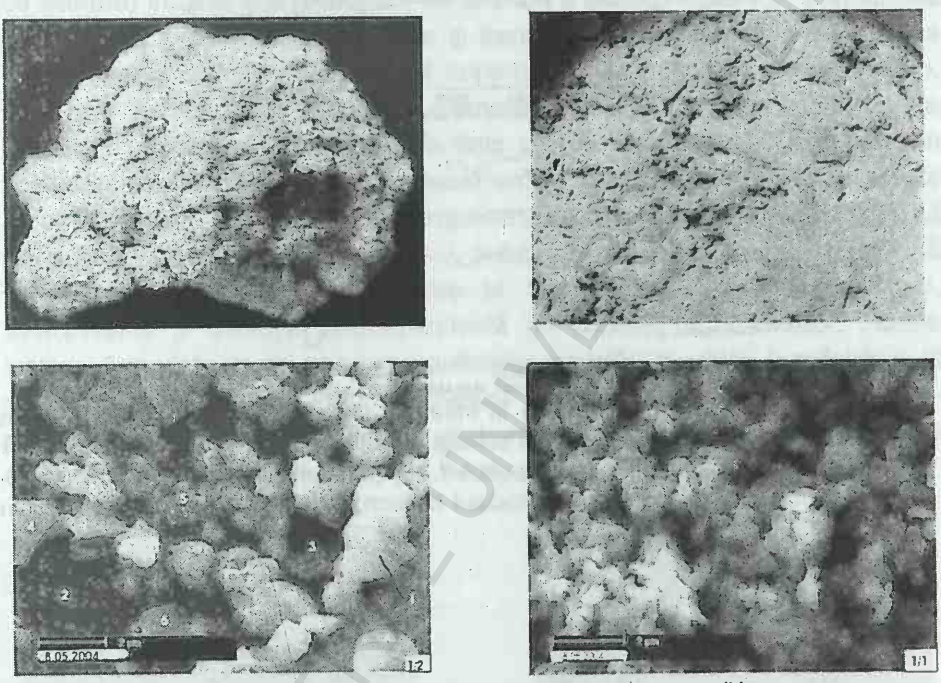


Figura VII.8. Spectrul de RX pentru faze solide din modulele de lucru după modelarea în condiţii dinamice (v. şi *figura VII.7*). Notaţii: Clp – clinoptilolit; Heu – heulandit; Op – opal; Fep – feldspat; clorite; illite (*detalii în text*).

Transformările suferite de sticla vulcanică riolitică la alterarea în condiţii dinamice, în ambele module de lucru, sunt vizibile macroscopic (*figurile VII.7; 9*). Acestea diferă însă de la un modul la altul în ceea ce priveşte gradul de alterare a sticlei vulcanice, natura şi abundenţa noilor faze minerale formate. În linii generale, alterarea sticlei vulcanice în modulul de lucru 2 este mai intensă, iar fazele minerale nou formate diferă calitativ şi cantitativ de cele formate în modulul de lucru 1 (*figurile VII.8-13*). Se remarcă faptul că, în modulul de lucru 2, granulele de sticlă vulcanică, în timpul alterării, se aglomerează formând agregate cu dimensiuni de 10÷15 mm în interiorul stratului (*figura VII.9-a*) şi plaje cu mici aglomerări de granule, care apar atât la suprafaţă, cât şi în interiorul stratului de sticlă vulcanică ca stratificaţii (*figura VII.9-b*). Aglomeratele macrogranulare nu au dimensiuni şi distribuţii omogene, iar statificaţiile

cimentate nu au orientări preferenţiale în masa fazei solide. În ambele cazuri liantul prin care se realizează cimentarea granulelor de sticlă vulcanică este un material carbonato-argilos (*figurile VII.7;9;12;17*).



(a) (b)

Figura VII.9. Aglomerat din granule de sticlă vulcanică (a) şi plaje cu mici aglomerări de granule (b) cimentate printr-o matrice carbonato-argiloasă, formate la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul de lucru 2. În partea de jos a figurii sunt date fotografiile obţinute la lupa binoculară pe anumite zone ale probelor de mai sus; 10x.

Fenomenele de aglomerare şi cimentare a granulelor de sticlă vulcanică, evidenţiate în modulul 2 la alterarea în condiţii dinamice, influenţează regimul hidrodinamic al soluţiilor în instalaţia experimentală (*figurile VII.5;6*), timpul de contact dintre faze, modul de distribuţie şi asociere a noilor faze minerale (*figurile VII.7;9;12*). Tendinţa de aglomerare a granulelor de sticlă vulcanică a fost evidenţiată şi în cazul alterării în regim static la fazele solide din modulul 2, cu deosebirea că, în acest caz, fenomenul este mult mai accentuat (*figurile VII.15;16;17;19;22*). În cazul probelor solide provenite din modulul 1, la alterarea în regim static, a fost remarcată de asemenea o tendinţă de aglomerare a granulelor de sticlă vulcanică, însă aici fenomenul se manifestă cu o intensitate mult mai redusă (*figurile VII.17;22*).

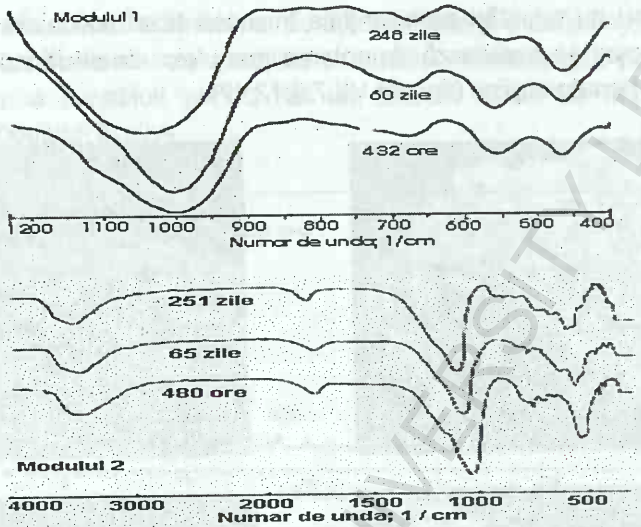


Figura VII.10. Spectrele de absorbţie în infraroşu ale sticlei vulcanice riolitice pentru diferite intervale de timp la alterarea în condiţii dinamice (432 ore – modulul de lucru 1; 480 ore – modulul de lucru 2; v. şi *figurile VII.7;9*) şi în condiţii statice (60 şi 248 zile – modulul de lucru 1; 65 şi 251 zile – modulul de lucru 2; temperatura maximă de lucru: 125°C; v. şi *figurile VII.15; 16*).

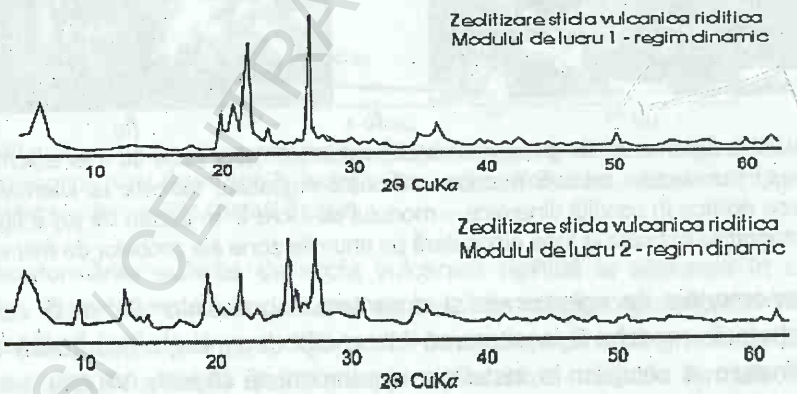
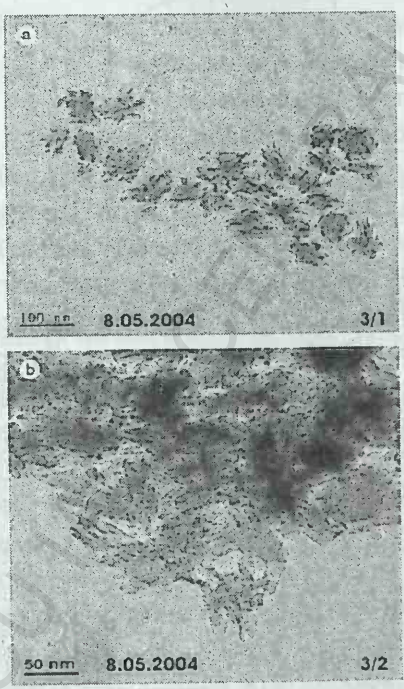


Figura VII.11. Spectrele de difracţie cu raze X pentru produsele de alterare ale sticlei vulcanice riolitice în regim dinamic – probele au fost obţinute din pelicula formată pe granulele de sticlă vulcanică. Timp de contact între faze 248 zile – modulul 1 (*v. şi figurile VII.13; 15*) şi 251 zile – modulul 2 (*v. şi figurile VII.15; 16*). Minerale identificate: smectite; mordenit; clinoptilolit; feldspat potasic; calcit; opal; oxihidroxizi de fier (goethit).

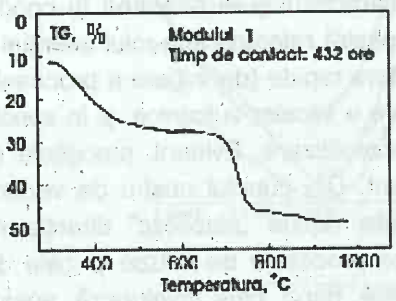
În opinia noastră, fenomenele de aglomerare a granulelor de sticlă vulcanică coroborate cu fluctuaţiile factorilor fizico-chimici determină o evoluţie diferită a alterării sticlei vulcanice în cele două module de lucru în condiţii dinamice,

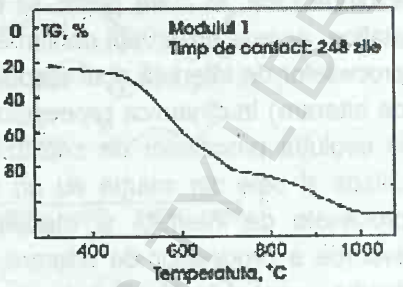
evoluţie care, în mare parte, îşi păstrează caracterul şi la alterarea în condiţii statice. Aceste observaţii confirmă ipoteza noastră referitoare la rolul esenţial al proceselor de interfaţă şi al etapelor elementare rapide (de iniţiere a proceselor de alterare) în dinamica proceselor de alterare a sticelor vulcanice, şi în special la evoluţia proceselor de zeolitizare şi transzeolitizare. Evident, procesele de difuzie şi cele din soluţie au un rol important. Din punctul nostru de vedere, procesele de interfaţă şi etapele elementare rapide „stabilesc" direcţia de evoluţie a proceselor de alterare, în timp ce procesele de difuzie şi cele din soluţie „controlează" cinetica şi mecanismele după care evoluează aceste procese. Trebuie subliniat aici rolul important al proceselor de speciaţie chimică (în soluţie şi la interfaţa mineral / soluţie), deoarece acestea determină sensibilitatea proceselor de alterare la fluctuaţiile factorilor fizico-chimici, selectivitatea şi evoluţia interdependentă (în cuplaje) a proceselor. Aceste ipoteze, formulate de noi pe baza rezultatelor modelării teoretice (*capitolele II, III* şi *IV, volumul II*), sunt în bună măsură susţinute de datele mineralogico-petrografice (*capitolul IV, volumul I*) şi de rezultatele modelărilor experimentale efectuate pe sisteme sticlă vulcanică, feldspaţi şi polimorfi de silice.



(c)

Figura VII.12. Cristalizarea incipientă a analcimului (a) şi clinoptilolitului (b) în produsele de alterare a sticlei vulcanice riolitice – modulul de lucru 1 (v. şi *figura VII.7-a*). Produse de alterare cimentate la alterarea sticlei vulcanice – modulul de lucru 2 (v. şi *figura VII.7-b*): (1) carbonaţi (calcit); (2) montmorillonit ± clinoptilolit; (3) smectite ± oxihidroxizi de fier; (4),(5) silice amorfă; (6),(7) sticlă vulcanică în stadii incipiente de alterare.





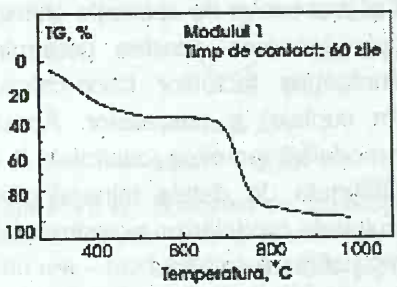


Figura VII.13. Analiza termogravimetrică pentru produsele de alterare ale sticlei vulcanice riolitice – modulul de lucru 1 în regim dinamic (timp de contact – 432 ore) şi în regim static (timp de contact – 60 şi 248 zile). Probele au fost obţinute din pelicula formată pe granulele de sticlă vulcanică (v. şi *figurile VII.9; 16*).

Coroborând rezultatele studiilor microscopice şi analizelor fizico-chimice (*figurile VII.4;8;10;11;13;18;20;21;23;24*) efectuate asupra fazelor solide şi soluţiilor, se pot delimita trei direcţii de alterare a sticlei vulcanice riolitice:

1. Alterarea individuală a granulelor de sticlă vulcanică. Decurge lent şi aproape identic în cele două variante de lucru (în condiţii statice şi în condiţii dinamice), cu diferenţieri relativ mici de la un modul de lucru la altul. Caracteristice pentru acest „tip" de alterare sunt procesele de interfaţă, în special cele de precipitare, coprecipitare şi cristalizare indusă, granulele de sticlă având rolul de germeni de cristalizare. Atât în condiţii statice, cât şi în condiţii dinamice, procesele amintite anterior se realizează în condiţii de subsaturare a soluţiilor, cu excepţia etapelor finale ale alterării în condiţii statice. Componenţii chimici levigaţi din faza solidă în primele etape ale alterării rămân parţial fixaţi pe suprafaţa granulelor de sticlă (prin adsorbţie, chemosorbţie, complexare la interfaţă etc.), unde ulterior formează pelicule de oxizi şi / sau oxhihidroxizi (fier, silice, aluminiu etc.). Reactivitatea chimică ridicată şi efectele catalitice ale suprafeţei granulelor constituie factorii principali care iniţiază depunerea pe granule a carbonaţilor, silicei amorfe, oxihidroxizilor de fier, mineralelor argiloase şi zeoliţilor. Ordinea de depunere, respectiv modul specific de zonare, este controlată de modul de variaţie a chimismului soluţiilor şi de amplitudinea acestor variaţii – *figurile VII.14;15;17*. Zeoliţii asociaţi acestui tip de alterare apar sub

formă de cristale microscopice, slab dezvoltate, iar ca tipuri sunt limitaţi la clinoptilolit şi heulandit. Absenţa feldspaţilor autigeni şi a analcimului din această asociaţie de zeoliţi ar putea avea următoarele explicaţii: (**a**) fie analcimizarea sticlei vulcanice nu se poate realiza, în sensul că analcimul nu cristalizează pe granulele de sticlă vulcanică; (**b**) fie procesele de transzeolitizare a clinoptilolitului la analcim, respectiv de transformare în feldspat nu se pot realiza în aceste condiţii; (**c**) fie analcimizarea sticlei vulcanice se poate realiza, însă microcristalele de analcim nu sunt suficient de stabile în aceste condiţii. Datele experimentale proprii susţin suficient de bine aceste ipoteze în bună concordanţă cu rezultatele altor studii existente (*R.J.Boles, 1971; R.C.Surdam, 1977; H.Abe şi M.Aoki, 1976; R.M.Barrer, 1982; S.J.Chipera şi D.L.Bish, 1997; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1998; 2000; D.Savage et al., 2001*).

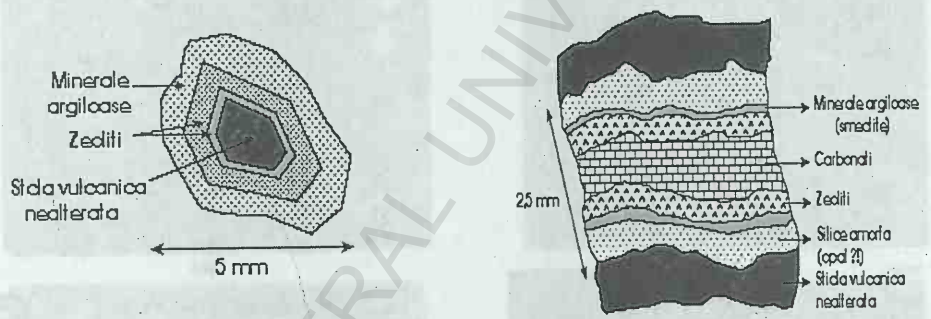


Figura VII.14. Distribuţia neomineralelor la alterarea sticlei vulcanice riolitice; (a) precipitarea indusă pe granulele de sticlă vulcanică; (b) precipitarea în spaţiile intergranulare.

2. Alterarea în spaţiile intergranulare. Decurge mult mai rapid, iar natura fazelor minerale formate, abundenţa şi modul lor de distribuţie depind în principal de caracteristicile hidrodinamice şi fizico-chimice ale soluţiilor. Acest lucru este indicat de diferenţele semnificative care apar între produşii de transformare a sticlei vulcanice riolitice în cele două variante experimentale, diferenţe evidenţiate prin analize fizico-chimice şi microscopice (*figurile VII.11-13; 18; 19*).

Caracteristic pentru alterarea în spaţiile intergranulare sunt procesele de precipitare şi cristalizare din soluţie şi procesele de transformare secundară a fazelor minerale formate în primele stadii ale alterării. Viteza acestor procese şi succesiunea lor (controlate de fluctuaţiile factorilor fizico-chimici ai soluţiilor) determină o distribuţie specifică a neomineralelor la alterarea în ambele variante experimentale. Diferenţe semnificative au fost observate şi în cele două module de lucru în fiecare variantă experimentală şi în acelaşi modul de lucru,

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

diferenţierea fiind subliniată în principal de modul de distribuţie şi asociere a neomineralelor. Astfel, în condiţii dinamice circulaţia soluţiilor în modulul 1 nu este perturbată de asocierea granulelor de sticlă sub formă de aglomerate şi nici de formarea unor „plaje" cimentate la suprafaţa sau în interiorul masei de sticlă vulcanică (aşa cum s-a observat în modulul de lucru 2, în condiţii dinamice). Ca urmare, în modulul de lucru 1 (în condiţii dinamice), componenţii levigaţi din faza solid sunt antrenaţi de circulaţia soluţiilor şi scoşi din spaţiul de reacţie, ceea ce determină o limitare a numărului de reacţii posibile, respectiv a gradului de avansare a reacţiilor. În acest caz, materialul solid depus în spaţiile intergranulare are o compoziţie ceva mai simplă (minerale argiloase şi cristale micronice de zeoliţi), comparativ cu modulul de lucru 2.

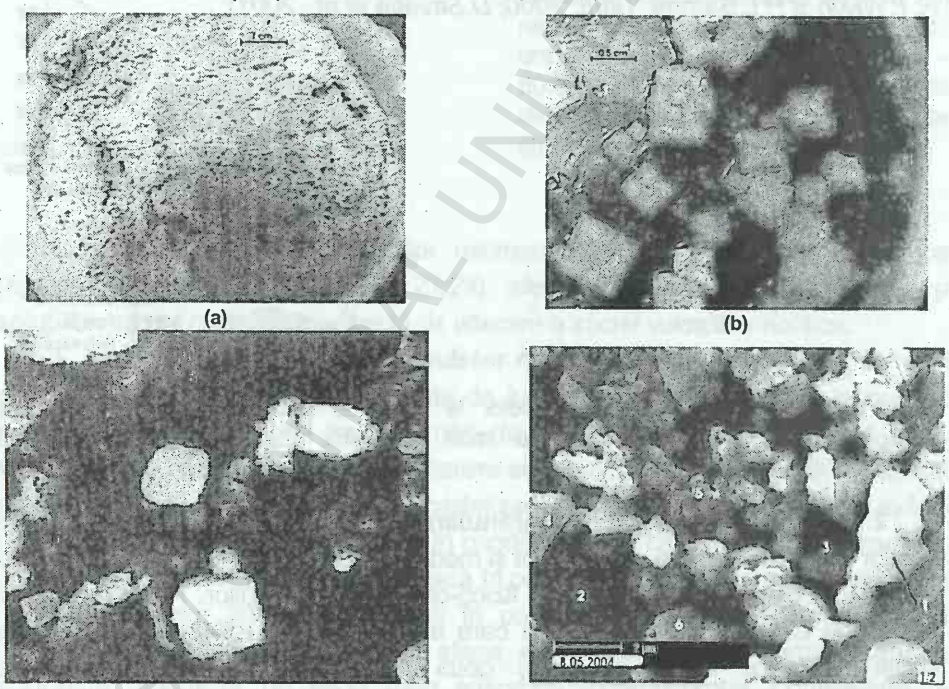


Figura VII.15. Produsele de alterare a sticlei vulcanice riolitice în regim static; (a) modulul 1 / varianta 2 (60 zile): se observă cristale mici de analcim formate pe granulele de sticlă vulcanică parţial cimentate cu un liant carbonato-argilos; (b) modulul 2 / varianta 2 (65 zile): se observă cristale de analcim bine dezvoltate. În partea de jos a figurii sunt prezentate două fotografii obţinute pe proba (a); 45X.

Restricţionarea circulaţiei soluţiei în modulul de lucru 2 (condiţii dinamice) determină un timp de rezidenţă mai mare a componentelor levigate din fazele

solide în spaţiul de reacţie, fapt care favorizează desfăşurarea unui număr mai mare de procese şi asigură un grad de avansare a acestora mai mare. Mai mult, compoziţia mai complexă a soluţiei de lucru utilizată în modulul de lucru 2 favorizează atât diversificarea numerică a proceselor, cât şi a cineticii lor. În consecinţă, materialul solid depus în spaţiile intergranulare din modulul de lucru 2 (condiţii dinamice) are o compoziţie complexă (minerale argiloase, carbonaţi, silice amorfă, oxihidroxizi de fier şi cristale de zeoliţi mai bine dezvoltate), indicând şi prezenţa unor produşi de transformare secundară a fazelor minerale din primele stadii ale alterării sticlei vulcanice riolitice.

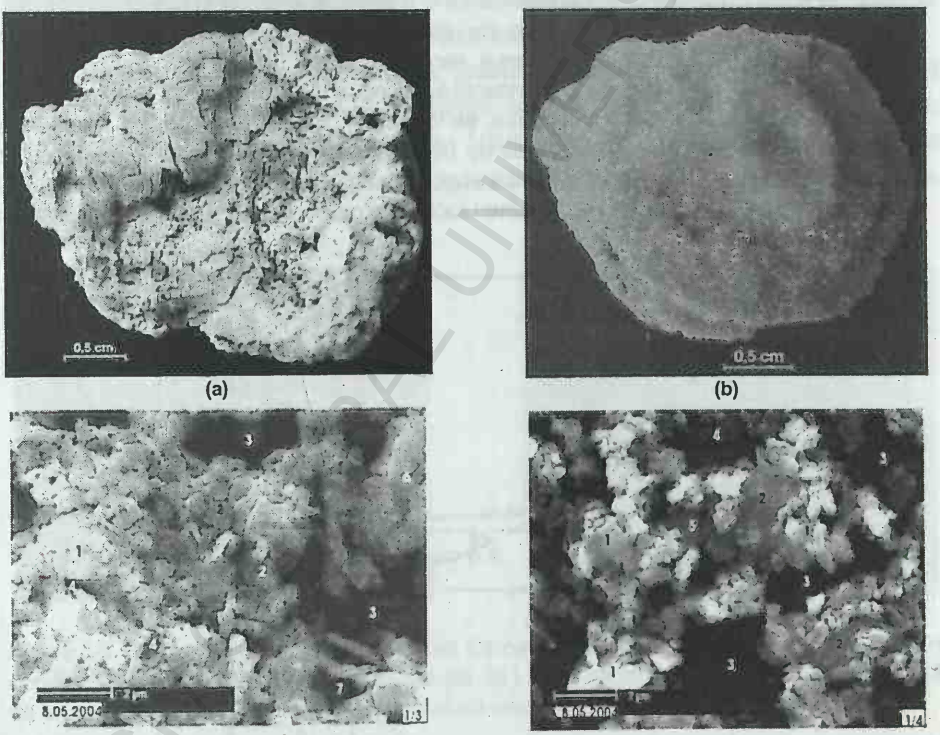


Figura VII.16. Clinoptilolit cristalizat în interiorul unui aglomerat din granule de sticlă (a) şi clinoptilolit cu analcim cristalizat pe un aglomerat din sticlă vulcanică (b), la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii statice (modulul 2 / varianta 3; temperatura maximă de lucrcu 175°C; timp de reacţie 251 zile). În partea de jos a figurii sunt date două fotografii făcute în două zone diferite de pe suprafaţa aglomeratului de granule (a): 1–clinoptilolit parţial transformat în analcim; 2–clinoptilolit netransformat; 3–liant din minerale argiloase pigmentat cu oxihidroxizi de fier; 4–granule de sticlă slab alterate (argilizare); 5–granulă de sticlă calcitizată; 6–silice amorfă cu depunere de calcit; 7–microcavitate formată prin dizolvarea parţială a clinoptilolitului.

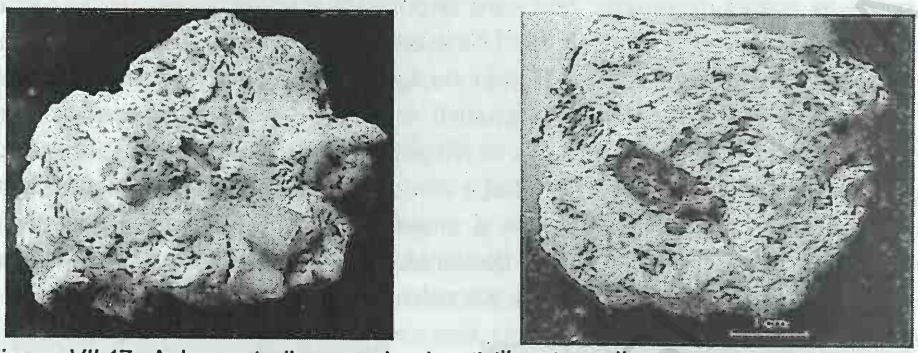


Figura VII.17. Aglomerat din granule de sticlă vulcanică cimentate printr-o matrice carbonato-argiloasă, formate la alterareA sticlei vulcanice riolitice în condiţii statice – modulul de lucru 1: (a) varianta 2 (temperatura maximă 125°C; timp de reacţie 60 zile): pe suprafaţa aglomeratului de granule se observă cristale de analcim relativ bine dezvoltate şi clinoptilolit în diferite stadii de transzeolitizare; (b) varianta 1 (temperatura maximă 50°C; timp de reacţie 60 zile): pe suprafaţa aglomeratului se observă granule de sticlă nealterate sau slab alterate, depuneri locale de calcit şi silice amorfă pigmentate cu oxihidroxizi de fier.

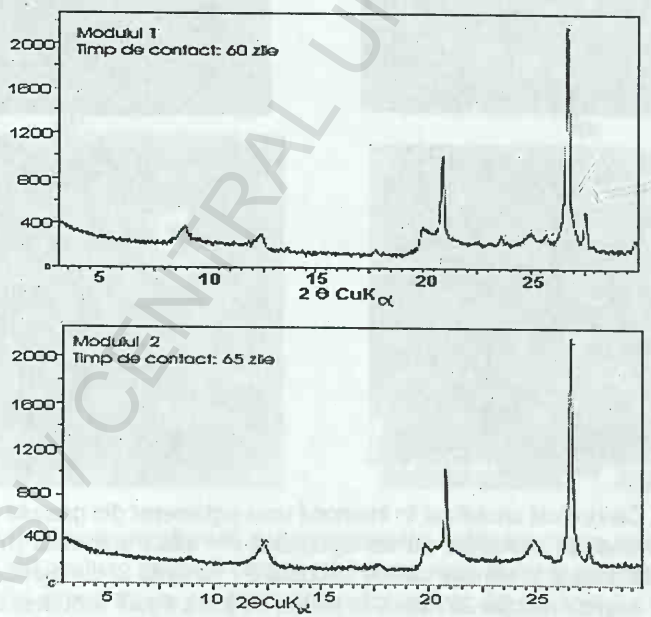


Figura VII.18. Spectrele de difracţie cu raze X pentru produsele de alterare a sticlei vulcanice riolitice în regim static, varianta 2 (T = 125°C; timp de reacţie 251 zile).

Materialul solid depus în spaţiile intergranulare este format din minerale argiloase (smectite, illite, caolinit) şi carbonaţi (calcit) a căror pondere diferă de la

o variantă experimentală la alta şi de la un modul de lucru la altul. Acest liant carbonato-argilos este pigmentat cu oxihidroxizi de fier şi conţine acumulări locale de silice amorfă (în special la alterarea în regim dinamic) sau opal (la alterarea în condiţii statice, modulul 2). Zeoliţii care se dezvoltă în acest material sunt reprezentaţi prin clinoptilolit şi analcim (de multe ori în cantităţi comparabile), subordonat mai apare şi mordenitul. Cristalele de zeoliţi sunt slab dezvoltate, cu excepţia modulului 2 la alterarea în condiţii statice la temperaturi > 100°C, când apar cristale de analcim şi clinoptilolit vizibile cu ochiul liber. Atât cristalele de zeoliţi, cât şi liantul indică urme vizibile de dizolvare, marcate prin apariţia de microcavităţi şi depuneri succesive de produse rezultate din alterarea secundară a fazelor minerale formate în primele stadii.

3. Alterarea „în aglomerate de granule" evoluează diferit comparativ cu primele două cazuri discutate, evidenţiindu-se în acest caz două direcţii distincte de evoluţie a proceselor (*figurile VII.9;16;17;22*): alterarea în interiorul agregatelor şi alterarea în stratul pelicular de pe suprafaţa agregatelor de granule.

(a) (b)

Figura VII.19. Materialul solid intergranular format la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii statice – modulul 2 (timp de reacţie 251 zile), varianta 2 – temperatura maximă de lucru 125°C (a) şi varianta 3 – temperatura maximă de lucru 175°C (b).

3.1. Alterarea în interiorul agregatelor decurge în regim restrictiv de circulaţie a soluţiilor, caracteristice fiind în acest caz evoluţia lentă a proceselor (controlate de fenomenele de difuzie) şi dezvoltarea largă a cristalelor de zeoliţi (*figurile VII.16;17*). Formarea la suprafaţa agregatelor a peliculelor aderente şi greu permeabile de minerale argiloase şi carbonaţi, cu depuneri locale de silice amorfă şi oxihidroxizi de fier (cu o zonalitate asemănătoare celei constate la alterarea individuală a granulelor de sticlă), asigură o cristalizare lentă a mineralelor zeolitice şi o limitare drastică a proceselor de transzeolitizare sau

alterare a zeoliţilor, respectiv o relativă independenţă a proceselor de zeolitizare din interiorul agregatelor faţă de fluctuaţiile factorilor fizico-chimici externi. Acest lucru se reflectă suficient de clar în compoziţia mineralogică aproape similară a agregatelor de granule obţinute în ambele variante experimentale. Diferenţele constatate de la o variantă experimentală la alta şi de la un modul de lucru la altul nu se referă la compoziţia mineralogică a agregatelor de granule, ci la gradul de avansare a proceselor de alterare. În aceste condiţii se dezvoltă predominant clinoptilolitul şi heulanditul, iar spre zonele marginale apar relativ bine dezvoltate şi în cantităţi subordonate cristale de analcim şi mordenit microcristalin (*figura VII.16*). În câteva dintre aglomerate formate în modulul de lucru 2 – varianta 3 la alterarea în condiţii statice, în interiorul agregatelor au fost identificate alături de zeoliţii menţionaţi şi o fază minerală asemăntoare chimic cu celadonitul. Deocamdată nu ne putem pronunţa cu certitudine asupra naturii acesteia.

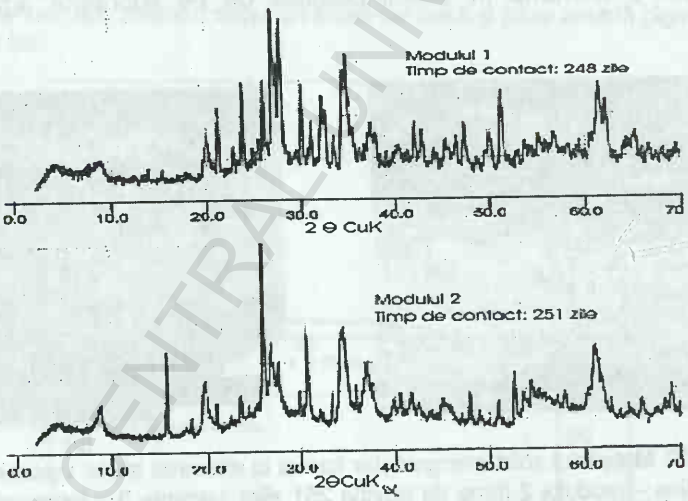


Figura VII.20. Spectrele de raze X pentru produsele de alterare a sticlei vulcanice riolitice în regim static (varianta 2). Probele au fost obţinute din materialul solid de pe suprafaţa aglomeratelor de granule de sticlă vulcanică (v. şi *figura VII.19-a*).

3.2. Alterarea în stratul pelicular de pe suprafaţa agregatelor de granule decurge într-o oarecare măsură similar alterării individuale a granulelor de sticlă vulcanică. Caracteristic pentru acest tip de alterare este evoluţia rapidă a proceselor (controlate de procesele de la interfaţa mineral / soluţie) şi transformările secundare ale mineralelor formate în primele stadii ale alterării sticlei vulcanice (*figurile VII.12;14;17;19*): transformarea mordenitului şi

clinoptilolitului în analcim şi feldspaţi, dizolvări locale ale carbonaţilor din liantul carbonato-argilos, transformări între mineralele argiloase etc. Modul de evoluţie şi gradul de avansare a acestor procese sunt determinate de variaţiile factorilor fizico-chimici (compoziţia, pH-ul, potenţialul redox şi regimul hidrodinamic al soluţiilor, temperatura, timpul de contact dintre faze etc.). Aceasta ar putea constitui o explicaţie (evident, nu şi singura) pentru diferenţele constate în compoziţia chimico-mineralogică a produselor de alterare în stratul pelicular al agregatelor de granule corespunzătoare celor două variante experimentale.

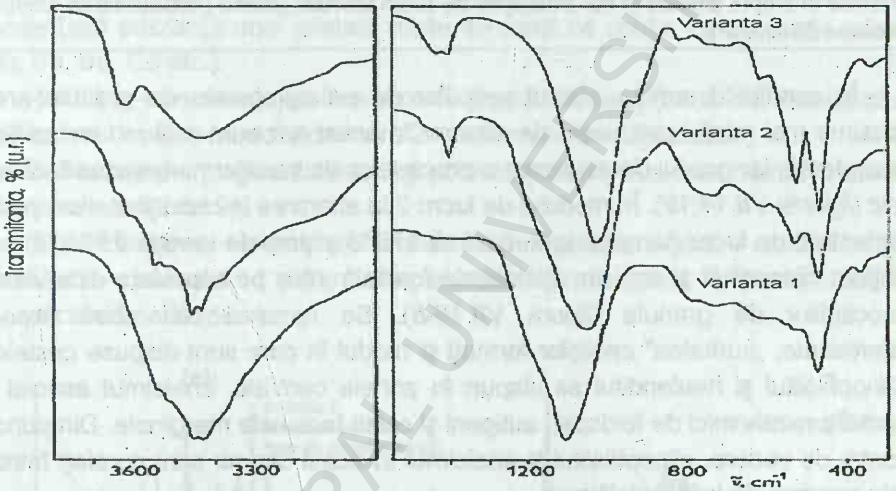


Figura VII.21. Spectrele de absorbţie în IR pentru zeoliţii formaţi prin alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii statice – modulul 2 (timp de reacţie 251 zile).

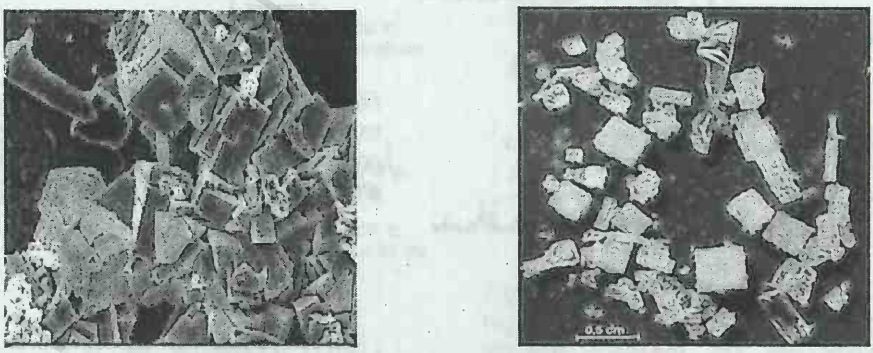


Figura VII.22. Cristale de clinoptilolit şi analcim obţinute prin alterarea sticlei vulcanice în condiţii statice – modulul 1 / varianta 2 (temperatura maximă 125°C; timp de reacţie 248 zile; cristalizare din soluţie) (*v. şi figura VII.16*).

Tabelul VII.4. Gradul relativ de alterare a sticlei vulcanice (%) în funcţie de varianta experimentală.

Specificaţie	Modulul de lucru 1		Modulul de lucru 2	
	Dinamic	Static	Dinamic	Static
Masa vitroasă	12	57	19	75
Feldspaţi	4	5	2	7
Alte minerale	2	2	3	4
Total*	18	64	24	86

*Se referă la cantitatea totală de probă solidă (sticlă vulcanică) luată în lucru. Evaluarea s-a realizat în raport cu natura şi conţinuturile produşilor de alterare, dinamica elementelor chimice în timpul alterării şi consideraţiile de ordin teoretic privind probabilitatea diferitelor procese de alterare.

În condiţii dinamice, stratul pelicular de pe agregatele de granule are o grosime mai mică, produsele de alterare în acest caz sunt mai reduse ca tip şi abundenţă, iar gradul de avansare a proceselor de transformare secundară este mic (*figurile VII.14;19*). În modulul de lucru 2 la alterarea în condiţii statice, pentru varianta 3 de lucru (temperatura maximă 175°C şi timp de reacţie 251 zile) s-au obţinut clinoptilolit şi analcim cristalizate foarte frumos pe suprafaţa exterioară a asociaţiilor de granule (*figura VII.16-b*). Se remarcă aici două aspecte interesante, „puritatea" zeoliţilor formaţi şi modul în care sunt dispuse cristalele. Clinoptilolitul şi heulanditul se dispun în zonele centrale, analcimul asociat cu cantităţi relativ mici de feldspaţi autigeni şi calcit în zonele marginale. Din punctul nostru de vedere, clinoptilolitul şi analcimul în acest caz nu sunt corelaţi între ei prin procese de transzelolitizare.

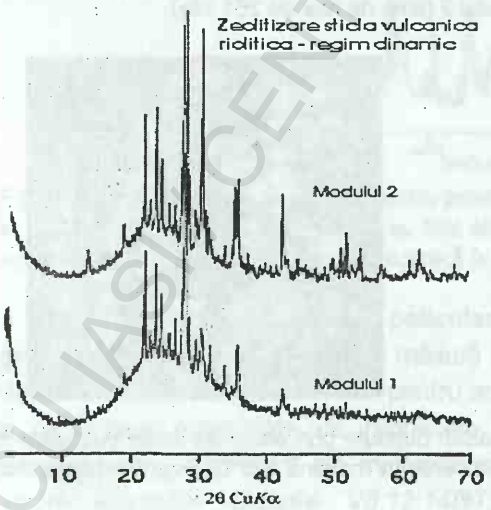


Figura VII. 23. Spectrele de difracţie cu raze X pentru fazele vitroase rămase în cele două module de lucru după alterarea în condiţii dinamice.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Studiile efectuate pe materialul solid după alterarea sticlei vulcanice riolitice, atât în condiţii statice, cât şi în condiţii dinamice (analizele prin difracţie cu raze X, spectroscopie de IR şi termice-diferenţiale; studii microscopice), au indicat în produsele de alterare prezenţa următoarele minerale (*tabelul VII.5*):

1. *Zeoliţi* - reprezentaţi prin clinoptilolit, analcim, mordenit (heulandit – identificat cu certitudine numai în modulul 2).

2. *Minerale argiloase* – reprezentate prin: caolinit, illit şi smectite (montmorillonit; beidelitul nu a putut fi identificat cu suficientă precizie).

3. *Carbonaţi* – reprezentaţi prin calcit (în modulul de lucru 2 a fost evidenţiată prezenţa unor cristale mixte de calcit ce conţin ca elemente minore Mg, Pb, Ba, Cd etc.).

4. *Silice* – depuneri de silice amorfă şi probabil opal (nu a fost identificat cu certitudine decât în modulul de lucru 2 – alterare în condiţii statice).

5. *Feldspaţi* – plagioclazi (albit) şi potasici (ortoză; microclin numai în condiţii dinamice – modulul 2).

6. *Alte minerale* – oxizi şi oxihidroxizi de fier (goethit, limonit – condiţii statice, modulul 2 – variantele 2 şi 3); clorite; seladonit (prezenţa sa nu poate fi stabilită cu suficientă certitudine).

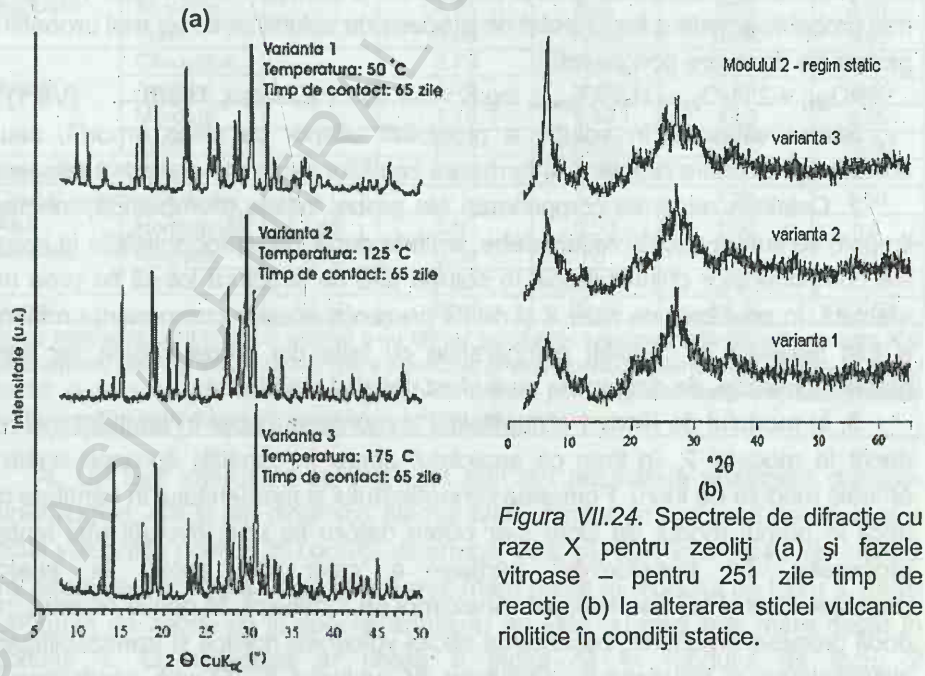


Figura VII.24. Spectrele de difracţie cu raze X pentru zeoliţi (a) şi fazele vitroase – pentru 251 zile timp de reacţie (b) la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii statice.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru estimarea gradului relativ de alterare a sticlei vulcanice riolitice (*tabelul VII.4*), am avut în vedere tipul şi ponderea cantitativă a produşilor de alterare, dinamica elementelor chimice în timpul alterării şi o serie de consideraţii de ordin teoretic privind probabilitatea diferitelor procese de alterare (*v. volumul I, capitolul IV*). În condiţii dinamice, gradul relativ de alterare (total) a sticlei vulcanice a fost estimat la cca 18 % în modulul 1 şi cca 24 % în modulul 2. În condiţii statice, gradul relativ de alterare al sticlei vulcanice a fost estimat la cca 57 % în modulul 1 şi cca 75 % în modulul 2 (raportat la un timp de contact între faze de 248 de zile în primul caz şi 251 zile în al doilea caz). Pentru fiecare component al fazei solide iniţiale este dificil de estimat gradul de alterare – o evaluare este prezentată în *tabelul VII.4*. Aceste aprecieri au însă doar caracter relativ, deoarece tipul şi ponderea noilor faze minerale variază în funcţie de timpul de contact, temperatura la care s-a efectuat tratamentul şi compoziţia chimico-mineralogică a materialului de start (probele solide şi soluţiile). Acest lucru poate fi observat urmărind modificările produse în spectrele de raze X şi de IR, respectiv din fotografiile efectuate pe probele solide la diferite intervale de timp (*figurile VII.4;8;10;11;18;20;21;23;24*).

DISCUŢII

1. În condiţii dinamice gradul de alterare a cuarţului este relativ mic şi, cel mai probabil, acesta a fost afectat de procese de solubilizare (cel mai probabil un proces de dizolvare congruentă):

$SiO_{2(s)} + 2\,H_2O_{(l)} \Rightarrow H_4SiO_{4(aq)}$; log K = -4,00* (**E.Yatsu, 1988*) (VII.1)

Silicea eliberată în soluţie a precipitat ulterior ca silice amorfă, sau a constituit unul dintre reactanţi la formarea zeoliţilor sau a mineralelor argiloase.

2. Celelalte minerale componente ale probei iniţiale (hornblendă; magnetit; ilmenit) au suferit alterări relativ slabe, limitate după toate probabilităţile la levigări ale componenţilor chimici mobili în soluţie fără ca structura lor să fie prea mult afectată. În spectrele de raze X şi de IR prezenţa acestor componente minerale a fost decelată în cantităţi comparabile cu cele din proba iniţială, iar liniile, respectiv benzile, de diagnostic nu au fost sensibil modificate.

3. În modulul de lucru 1 clinoptilolitul şi mordenitul apar în cantităţi mai mici decât în modulul 2, în timp ce analcimul apare în cantităţi aproape egale în ambele module de lucru. Formarea clinoptilolitului şi mordenitului în cantitate mai mică în primul modul de lucru s-ar putea datora fie unei evoluţii mai lente a proceselor, fie transformării parţiale a celor doi zeoliţi în analcim (transzeolitizare) şi / sau feldspat. Analcimul se formează, în opinia noastră, prin două procese simultane: zeolitizarea sticlei vulcanice riolitice şi transzeolitizarea clinoptiolitului şi mordenitului (*capitolul IV, volumul II*). O altă posibilitate de

formare a analcimului ar putea fi transformarea parţială a feldspatului, însă modul cum au fost conduse experimentele nu a permis evidenţierea clară a acestui proces. Pe de altă parte, nici rezultatele studiilor efectuate pe probele de sticlă vulcanică alterată nu au adus argumente convingătoare în favoarea acestei ipoteze. Studiile efectuate asupra dinamicii sistemelor feldspat / soluţie au indicat posibilitatea formării analcimului printr-un proces de transformare a feldspatului plagioclaz, însă extrapolarea acestor date în cazul sistemelor sticlă vulcanică / soluţie ar fi forţată, iar concluzile ar avea caracter artificial.

Tabelul VI.5. Mineralele determinate în produsele de alterare a sticlei vulcanice riolitice.

Minerale		Iniţial	Modulul 1		Modulul 2	
			Dinamic	Static	Dinamic	Static
Masa vitroasă		69,30	57,30	25,00	45,30	11,50
Feldspaţi	Potasici	-	nd	1,75	1,25	2,00
	Plagioclazi	19,60	15,00	17,00	13,50	10,00
	Total	*19,60*	*15,00*	*18,75*	*14,75*	*12,00*
Silice	Cuarţ	3,90	2,80	1,50	2,00	1,25
	Amorfă	-	1,75	3,00	3,25	2,75
	Opal	-	nd	< 1	nd	1,50
	Total	*3,90*	*4,55*	*4,50*	*6,25*	*5,50*
Minerale argiloase	Caolinit	-	3,50	3,00	2,50	2,00
	Illit	-	1,75	3,25	2,00	1,50
	Smectite	-	4,25	8,25	6,00	5,50
	Total	-	*9,00*	*14,50*	*10,50*	*9,00*
Zeoliţi	Clinoptilolit	-	3,75	13,25	7,50	24,25
	Analcim	-	1,45	11,00	5,25	19,50
	Mordenit	-	1,15	5,50	3,00	8,25
	Total	-	*6,35*	*29,75*	*15,75*	*52,00*
Carbonaţi (calcit)		-	2,00	3,75	3,50	5,00
Oxizi şi oxihidroxizi de fier		-	< 1	1,25	1,25	1,50
Alte minerale	Hornblendă	1,40	1,50	0,50	1,00	n.d
	Magnetit	0,40	0,35	nd	nd	nd
	Clorite	-	nd	nd	nd	< 1*
Suma		*94,60*	*96,05*	*98,00*	*98,30*	*97,50*

Pentru estimarea conţinuturilor relative s-au utilizat rezultatele analizelor prin difracţie cu raze X şi spectrometrie de IR şi s-au avut în vedere aspectele privind dinamica elementelor chimice în timpul alterării, respectiv o serie de consideraţii de ordin teoretic privind probabilitatea diferitelor procese de alterare. *Probabil celadonit – datele nu permit o determinare sigură.

4. Un fapt interesant care rezultă atât din rezultatele analizelor chimico-mineralogice, cât şi din dinamica elementelor chimice în procesul de alterare a sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice, este că, deşi în modulul de lucru 2 procesele se desfăşoară cu o viteză mai mare decât în modulul de lucru 1, totuşi conţinutul de zeoliţi (şi în special analcim) nu este cu mult mai mare decât în modulul 1. O explicaţie ar putea fi faptul că în modulul de lucru 2 transzeolitizarea clinoptilolitului şi mordenitului este parţial retrogradată.

5. Zeoliţii obţinuţi prin alterarea sticlei vulcanice riolitice sunt reprezentaţi, în toate variantele experimentale, prin clinoptilolit, heulandit, analcim şi mordenit, însă ca tip şi abundenţă sunt distribuiţi neuniform în masa fazei solide, în funcţie de locaţia proceselor de zeolitizare în raport cu granulele de sticlă vulcanică. Pe suprafaţa granulelor, în ambele variante de lucru, zeolitizarea decurge aproape identic, însă zeolitizarea în spaţiile intergranulare şi în aglomeratele de granule de sticlă manifestă evoluţii specifice.

6. *Feldspaţii* din materialul de start trec parţial (2÷7 %) în caolinit şi / sau montmorillonit, direcţia după care evoluează alterarea lor depinzând de condiţiile de lucru (v. *capitolul VIII, volumul II*):

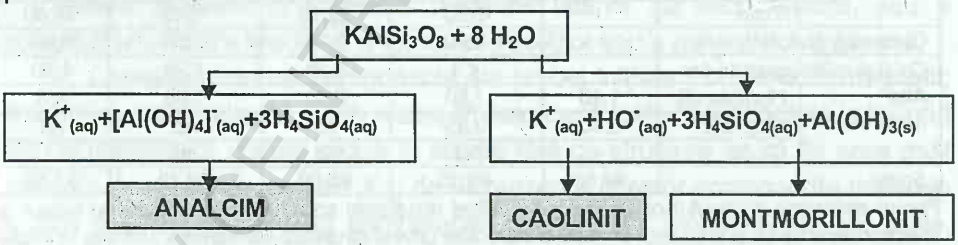
$[Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2]_{(s)}+2H^+_{(aq)}+5H_2O \Rightarrow$ Caolinit$+4H_2SiO_{3(aq)}+2Na^+_{(aq)}$; log K = -0,68* (VII.2)
(albit)

$[K_2O.Al_2O_3.6SiO_2]_{(s)}+2H^{+(aq)}+5H_2O \Rightarrow$ Caolinit$+4H_2SiO_{3(aq)}+2K^+_{(aq)}$; log K = -3,54* (VII.3)
(ortoză)

7Caolinit $+ 8H_2SiO_{3(aq)}+2Na^+_{(aq)} \Rightarrow$ Na-montmorillonit$+2H^+_{(aq)}+15H_2O_{(l)}$; log K=-9,1** VII.4)

(**H.C.Helgeson et al.,1978*, ***W.Stumm şi J.J.Morgan,1981*, din *E.Yatsu, 1988*).

Din punct de vedere termodinamic, în raport cu limitele de variaţie a parametrilor fizico-chimici de stare, caolinitizarea şi montmorillonitizarea feldspaţilor au o probabilitate mai mare decât zeolitizarea (analcimizarea) acestora. Ţinând cont de cele discutate în acest subcapitol şi de datele existente în literatură, putem preciza doar că analcimizarea feldspaţilor este puternic concurată de caolinitizare şi montmorillonitizare, ceea ce determină o probabilitate foarte mică de realizare a analcimizării:



Modul de formare a feldspaţilor autigeni şi natura fazei minerale din care provin este o altă problemă incomplet soluţionată. Dintre feldspaţii autigeni identificaţi cu certitudine, ortoza apare în ambele module de lucru (cu o abundenţă ceva mai mare în condiţii statice), microclinul a fost identificat numai în produsele de alterare din modulul de lucru 2, iar albitul apare ceva mai abundent în modulul de lucru 1. Conform modelelor discutate în *capitolul IV* (*volumul II*), se poate admite că feldspaţii se formează concomitent cu analcimul în procesele de transzeolitizare a clinoptilolitului, heulanditului şi mordenitului, sau prin alterarea analcimului.

7. *Argilizarea* decurge sincron şi concurent cu procesul de zeolitizare, mineralele argiloase putându-se forma pe seama masei vitroase, a feldspaţilor sau prin transformarea secundară a mineralelor formate în primele stadii ale alterării materialului de start (*N.Anastasiu, 1988; M.J.Eick et al., 1996; G.Berger et al., 1997; J.A.Owen şi D.A.C.Manning, 1997; J.Wilson et al., 2000; A. Stefansson şi S.R.Gislason, 2001*):

Feldspat potasic + Caolinit ⇒ Illie + $2SiO_{2(s)}$ + H_2O (*condiţii statice*) (VII.5)

3.Caolinit + $2K^+_{(aq)}$ ⇒ 2 Illite + 2 $H^+_{(aq)}$ + H_2O (*condiţii dinamice*) (VII.6)

Modul de distribuţie şi asociere a zeoliţilor şi mineralelor argiloase sugerează posibilitatea formării clinoptilolitului din montmorillonit. Deşi în literatura de specialitate există studii care susţin o astfel de transformare, datele noastre nu pot preciza cu suficientă precizie dacă un astfel de proces are sau nu loc în condiţiile în care au fost conduse experimentele.

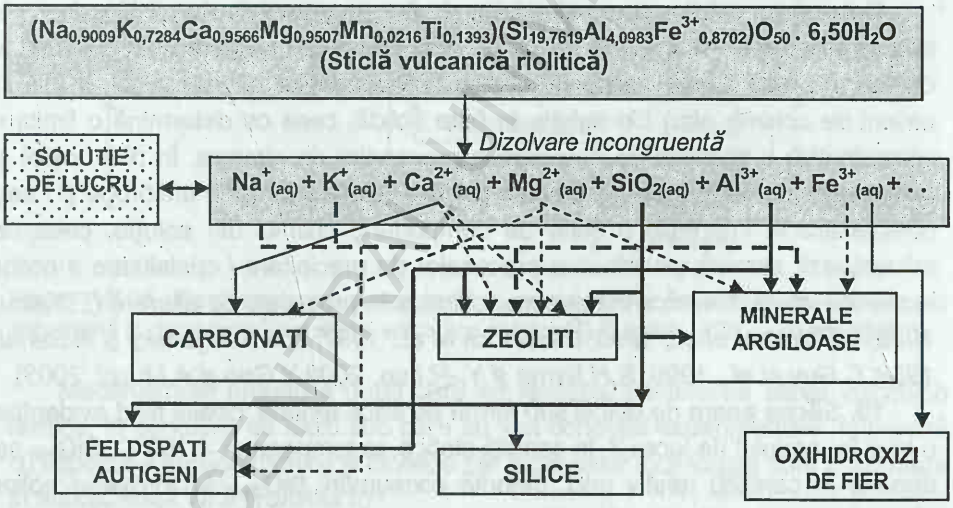


Figura VII.25. Reprezentarea simplificată a dinamicii elementelor chimice şi direcţiile de formare a mineralelor secundare la alterarea sticlei vulcanice riolitice.

8. *Formarea carbonaţilor* autigeni concurează slab procesul de zeolitizare. În general, precipitarea calcitului este un proces mai rapid decât zeolitizarea, astfel că formarea $CaCO_3$ determină într-o anumită măsură formarea predominantă a Na-clinoptillitului, respectiv analcimului. Destabilizarea $CaCO_3$, datorită variaţiilor de pH sau / şi influenţelor manifestate de o serie de cationi prezenţi în soluţie (*J.A.Owen şi D.A.C.Manning, 1997; J.D.Rimstidt et al., 1998; J.H.Noh şi I.Lee,1999; Y.Wang şi H.Xu, 2001; A.M.Wilson et al., 2001; D.*

Bulgariu et al., 2004) favorizează formarea zeoliţilor calcici (Ca-clinoptilolit) (*D. Zhao et al., 1998; A.F.Gualtieri, 2001; H.Tanaka et al., 2003*).

9. *Oxizii şi oxihidroxizii de fier* pigmentează de obicei matricea carbonato-argiloasă, care cimentează granulele de sticlă vulcanică sau care se depune pe suprafaţa granulelor / aglomeratelor de granule. Cationul Fe^{3+} levigat din faza solidă este consumat rapid în procesele de argilizare, formare a cloritelor (probabil şi a celadonitului) şi parţial în procesele de zeolitizare (*figura VII.25*). În condiţiile unui exces de $Fe^{3+}_{(aq)}$, ceea ce se întâmplă în special în modulul de lucru 2, acesta precipită ca $Fe(OH)_3$ de unde, prin deshidratare, trece în oxizi şi oxihidroxizi de fier:

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3\ HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons Fe(OH)_{3(s\text{-}am)};\ \log K = -38{,}8^* \qquad (VII.7)$$

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 6\ HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons \alpha\text{-}Fe_2O_{3(s)} + 3\ H_2O;\ \log K_{hematit} = -42{,}7^* \qquad (VII.8)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3\ HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons \alpha\text{-}FeO(OH)_{(s)};\ \log K_{goethit} = -41{,}5^* \qquad (VII.9)$$

(**R.M.Smith şi A.M.Martell, 1976*; din *E.Yatsu, 1988*).

Depunerea oxizilor şi oxihidroxizilor de fier pe granulele de sticlă vulcanică, sau aglomeratele de granule de sticlă, restricţionează levigarea componenţilor chimici din faza solidă, respectiv difuzia componenţilor chimici (H_2O, H^+, HO^-, cationi de schimb etc.) din soluţie în faza solidă, ceea ce determină o limitare semnificativă a gradului de avansare a proceselor de alterare. În plus, oxizii şi oxihidroxizii de fier depuşi pe granule pot fixa relativ uşor (prin adsorbţie şi / sau complexare la interfaţă) o serie de componenţi chimici din soluţie, ceea ce influenţează semnificativ cinetica proceselor de precipitare / cristalizare a noilor faze minerale şi dinamica elementelor chimice în procesele de alterare (*E.Yatsu, 1988; C.Poinssot et al., 1996; E.L.Shock et al., 1997; D.A.Sverjensky şi N.Sahai, 1998; C.Guy et al., 1999; R.H.Byrne şi Y.-R.Luo, 2000;Y.Gao şi A.Mucci, 2003*).

10. *Silicea* apare de obicei sub formă de silice amorfă, opalul fiind evidenţiat numai în modulul de lucru 2, în condiţii statice, la temperaturi > 100°C. $SiO_{2(s)}$ se depune în cantităţi relativ mici, datorită consumării $SiO_{2(aq)}$ la formarea noilor minerale aluminosilicatice (zeoliţi, minerale argiloase, feldspaţi etc.). În opinia noastră, cinetica acestor procese este controlată de evoluţia echilibrului $SiO_{2(aq)} \rightleftharpoons SiO_{2(s)}$ şi dinamica echilibrelor de speciaţie a silicei în soluţie (*E.L.Shock et al., 1997; D.A.Sverjensky şi N.Sahai, 1998; P.M.Dove, 1999; M.Dietzel, 2000; M. Karlsson et al., 2001; E.H.Oelkers şi S.R.Gislason, 2001; E.H.Oelkers, 2001; D. Bulgariu şi L.Bulgariu, 2002*). În condiţiile noastre de lucru, nu s-a ajuns la o saturare a soluţiilor în silice, ceea ce ne-a condus la ipoteza că $SiO_{2(aq)}$ levigată din fazele solide intră rapid ca reactant în procesele de zeolitizare, argilizare etc. (*figura VII.26*). Tipul de zeolit care se formează şi viteza de creştere a cristalelor de zeoliţi sunt influenţate de concentraţia silicei dizolvate, gradul de dimerizare a

silicei solubilizate şi de copolimerizare a anionilor SiO_4^{4-} cu anionii AlO_4^{5-}, respectiv de valoarea raportului $[H_4SiO_4]$ / $[SiO_{2(aq\text{-}dimer)}]$. Nu trebuie neglijată aici influenţa formelor coloidale a silicei solubilizate. Forma sub care silicea solubilizată participă la procesele de zeolitizare va determina în ultimă instanţă tipul, forma şi stabilitatea zeoliţilor care se formează. Într-o manieră aproape similară, raportul dintre formele de speciaţie a silicei solubilizate influenţează procesele de argilizare şi stabilitatea mineralelor argiloase (*figura VII.26*).

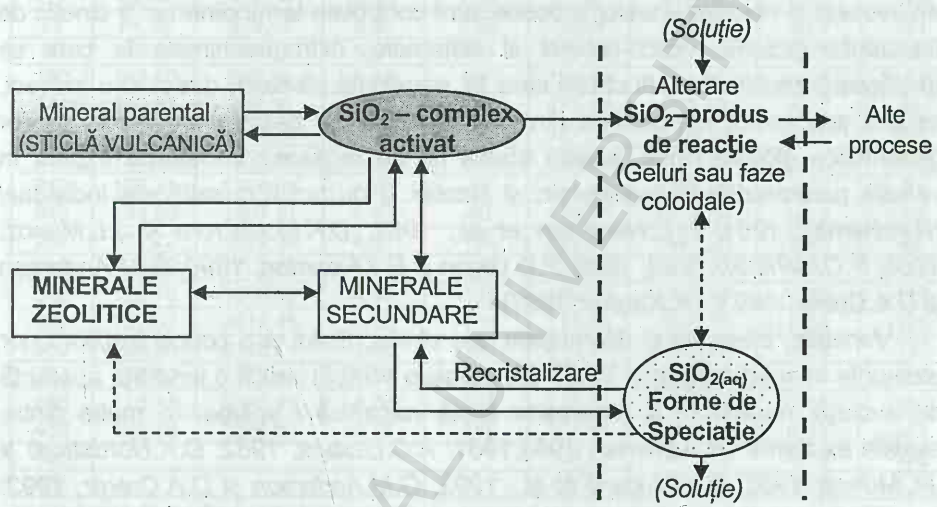


Figura VII.26. Reprezentarea schematică a rolului silicei în procesele de alterare supergenă şi diagenetică a a sticlei vulcanice riolitice (*D.Bulgariu, 2002* – cu modificări).

Mecanismele probabile după care se realizează alterarea sticlei vulcanice riolitice, în condiţiile de lucru sub care au fost conduse experimentele, împreună cu aspectele termodinamice şi cinetice ale proceselor individuale sunt prezentate în *subcapitolul VII.5* (*volumul II*).

Coroborarea observaţiilor referitoare la modul diferenţiat în care decurge zeolitizare sticlei vulcanice, cu observaţiile referitoare la distribuţia şi abundenţa mineralelor argiloase, carbonaţilor şi silicei în cadrul produselor de alterare, au condus la câteva observaţii importante pentru fundamentarea modelului policiclic oscilant în sistem geoautoclavă (*capitolul X*, *volumul II*).

BCU MIHAI EMINESCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VII.5. Alterarea sticlei vulcanice riolitice – procese şi mecanisme

VII.5-1. Consideraţii preliminare

Mobilitatea geochimică a elementelor chimice în procesele de zeolitizare a tufurilor vulcanice sunt direct influenţate de procesele de speciaţie ale acestora şi procesele de diferenţiere geochimică de la interfaţa mineral / soluţie. Direcţiile de evoluţie şi vitezele acestor procese sunt controlate termodinamic şi cinetic de fluctuaţiile factorilor fizico-chimici ai sistemelor hidrogeochimice în care se desfăşoară zeolitizarea, fluctuaţii care îşi manifestă efectele, direct sau indirect, asupra proceselor elementare din mecanismele de desfăşurare a proceselor geochimice globale. Însă, aceste efecte nu se regăsesc totdeauna explicit în valorile parametrilor termodinamici şi cinetici şi nu pot fi cuantificate individual (*R.A.Berner, 1981; H.C.Helgeson et al., 1982; D.K.Nordstrom şi J.L.Munoz, 1985; P.C.Lichtner, 1988; 1995; P.D.Glynn şi E.J.Reardon, 1990; G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993; I.K.Karpov, 1997*).

Variaţiile, integrale şi diferenţiale, ale pH-lui, E_h-lui şi a concentraţiilor unor elemente în soluţie (*figurile VII.27-29; tabelele VII.6;8*) indică o tendinţă aparentă de evoluţie reversibilă a sistemelor sticlă vulcanică / soluţie. În multe dintre studiile existente (*R.A.Berner, 1980;1981; A.C.Lasaga, 1982; D.K.Nordstrom şi J.L.Munoz, 1985; S.J.Chipera et al., 1993; G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1998; 1999; L.Bening et al., 2000; R.T.Wilkin, 2000*) se consideră că astfel de variaţii indică o evoluţie relativă a „sistemului" către o stare de echilibru termodinamic. În aceste cazuri, nu se poate vorbi însă de un echilibru în sensul strict al noţiunii, ci mai degrabă ar putea fi vorba de un echilibru local (*J.B.Thompson Jr., 1959; E.H.Ortoleva, 1987; J.C.Iñquez, 2003*), un echilibru „forţat" (*V.L.Tauson şi V.V.Akimov, 1991; 1993*) sau de o evoluţie a sistemului spre o stare staţionară (*H.S.Helgeson, 1968; P.C.Lichtner, 1988; 1995*). Un argument în favoarea acestei ipoteze îl constituie faptul că în modelările experimentale, mai ales în sisteme deschise (în condiţii dinamice), raportul de amestecare dintre faze este relativ ridicat, ceea ce determină o creştere semnificativă a reactivităţii acido-bazice şi redox superficiale a fazei solide. În consecinţă, este de aşteptat ca procesele care au loc la interfaţa mineral / soluţie să manifeste un control termodinamic şi cinetic foarte puternic asupra dinamicii proceselor globale. Pe de altă parte, heterogenitatea chimico-structurală şi morfologică a granulelor fazei solide poate favoriza apariţia unor fluctuaţii locale rapide şi intense ale pH-lui, E_h-lui sau a gradienţilor de concentraţie, care abat „sistemul" de la evoluţia spre o stare de echilibru.

Tabelul VII.6. Rezultatele experimentale obţinute la studiul interacţiunii sticlă vulcanică riolitică / soluţie apoasă.

Timp, ore	Soluţie A (modulul de lucru „1")				Soluţie B (modulul de lucru „2")			
	V_i, cm^3	V_t, cm^3	pH	E_h, mV	V_i, cm^3	V_t, cm^3	pH	E_h, mV
0	0	0	3,90	316	0	0	4,18	265
12	87,62	87,62	5,70	241	88,59	88,59	4,02	248
24	85,38	173,00	5,95	187	89,14	177,73	3,87	51
36	86,53	259,53	6,11	154	86,75	264,48	3,83	84
48	85,07	344,60	5,75	283	78,22	342,70	3,80	195
60	87,44	432,04	5,63	226	75,98	418,54	3,89	218
72	84,39	516,43	5,60	205	72,86	471,40	4,01	151
96	149,85	666,28	5,54	163	130,89	622,19	4,23	198
120	143,10	809,38	5,02	96	129,41	751,60	4,94	107
144	140,57	949,95	4,93	51	129,10	880,70	5,27	91
168	139,88	1089,83	4,86	-7	127,39	1008,09	5,35	26
192	139,05	1228,88	4,82	-54	125,63	1133,72	5,17	-15
216	135,21	1364,09	4,76	-67	121,57	1255,29	5,10	-73
240	133,50	1497,57	4,43	-83	119,25	1374,54	5,19	-49
264	131,72	1629,29	4,31	-109	122,71	1497,25	5,03	-92
288	130,38	1757,67	4,17	-126	120,02	1617,27	5,12	-147
312	128,75	1888,42	4,46	-145	118,54	1735,81	4,80	-116
336	129,03	2017,45	4,55	-149	117,38	1853,19	5,39	-128
360	128,29	2145,74	4,62	-157	115,77	1968,96	6,03	-132
384	127,60	2273,45	4,49	-150	114,33	2083,29	6,19	-118
408	118,11	2391,45	4,70	-151	110,31	2193,60	5,61	-150
432	193,18	2584,63	4,79	-146	104,94	2298,54	5,45	-157
456	-	-	-	-	102,58	2401,12	5,33	-182
480	-	-	-	-	80,71	2481,83	5,20	-176

V_i – volumul de soluţie pentru intervalul Δt: V_t – volumul total de soluţie până la momentul "t".

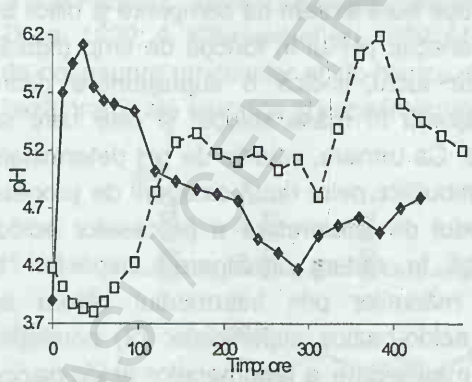


Figura VII.27. Variaţiile pH-lui în funcţie de timp în sistemul sticlă vulcanică riolitică / soluţie. Notaţii: (♦) Modulul de lucru „1"; (□) Modulul de lucru „2".

Preliminar discuţiilor asupra mecanismelor de alterare a sticlei vulcanice riolitice în variantele experimentale studiate de noi, considerăm necesară sublinierea unor aspecte importante referitoare la procesele acido-bazice şi dinamica elementelor chimice în sistemele sticlă vulcanică / soluţie studiate.

Aparent, formulele cristalochimice şi structurile aluminosilicaţilor nu indică posibilitatea manifestării unor proprietăţi acido-bazice efective. Însă, un număr mare de studii teoretice şi experimentale au demonstrat că în mecanismele proceselor de hidroliză ale aluminosilicaţilor intervin invariant şi reacţii de tip acido-bazic. Una dintre concluziile importante ale acestor studii se referă la faptul că proprietăţile acido-bazice ale silicaţilor şi aluminosilicaţilor sunt determinate, aproape exclusiv, de grupele hidroxil superficiale (*figurile VII.30;31;37*) (*R.A. Berner et al., 1981; H.C.Helgeson et al., 1984; A.C.Lasaga, 1984; W.Stumm şi G.Furrer, 1987; A.F.White şi M.L.Paterson, 1990; M.F.Hochella Jr. şi A.F.White, 1990; P.V.Rady, 1996; D.A.Sverjensky şi N.Sahai, 1998; P.A.Dove, 1999; E.H. Oelkers, 2001; M.Karlsson et al., 2001; D.A.Kulick, 2002; D.A.Sverjensky, 2003*).

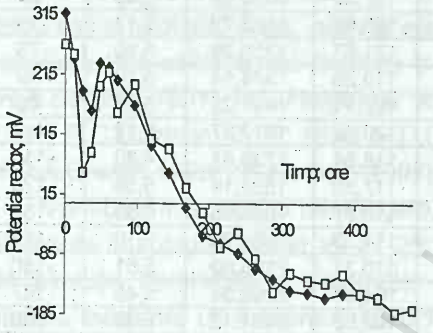
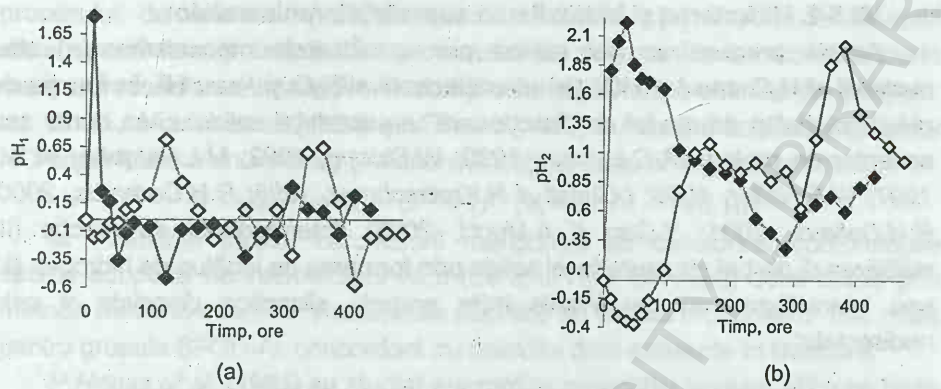


Figura VII.28. Variaţiile E_h-lui în funcţie de timp în sistemul sticlă vulcanică riolitică / soluţie. Notaţii: (◆) Modulul de lucru „1"; (□) Modulul de lucru „2".

Procesele acido-bazice (Brönsted şi / sau Lewis), care se manifestă în timpul interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie sunt extrem de complexe şi dificil de interpretat chiar în termeni calitativi. Variaţiile pH-lui în funcţie de timp (*figurile VII.27;29*), pentru ambele module de lucru, indică o suprapunere dintre procesele acido-bazice care se desfăşoară în masa soluţiei şi cele care se desfăşoară la interfaţa mineral / soluţie. Ca urmare, valorile de pH determinate experimental reprezintă rezultanta contribuţiilor celor două categorii de procese acido-bazice. În ceea ce priveşte modul de interpretare a proceselor acido-bazice superficiale, trebuie să se aibă în vedere următoarele aspecte: (1) semnificaţiile fizico-chimice atribuite mărimilor prin intermediul cărora se realizează cuantificarea fenomenelor acido-bazice superficiale; (2) corelaţiile explicite şi implicite dintre formele de manifestare a fenomenelor acido-bazice (Brönsted, Lewis, Gutmann, Schwarzenbach, Pearson etc.); (3) măsura în care fenomenele acido-bazice superficiale sunt reprezentate prin mărimile fizico-chimice determinate experimentale şi modelele de interpretare utilizate. Asupra acestor probleme vom face şi noi câteva comentarii strict necesare susţinerii mecanismelor de alterare a sticlei vulcanice riolitice.



(a) (b)

Figura VII.29. (**a**) variaţia pH-lui în intervalul de timp dintre două determinări succesive; (**b**) variaţia pH-lui în intervalul de timp raportat la pH-ul soluţiei iniţiale: (◆) modulul 1; (◇) modulul 2. Notaţii: $pH_1 = (pH)_{t.2} - (pH)_{t.1}$; $pH_2 = (pH)_t - (pH)_{t.o}$; $(pH)_{t.o}$ – pH-ul iniţial al soluţiei; $(pH)_t$ – pH-ul soluţiei la momentul „t".

Din punct de vedere practic, reactivitatea acido-bazică superficială a silicaţilor şi aluminosilicaţilor este discutată pe baza valorilor constantelor de echilibru şi a entalpiilor corespunzătoare proceselor de protonare, ionizare, complexare, adsorbţie etc., care se desfăşoară la interfaţa mineral / soluţie. În literatură sunt propuse diverse metode experimentale şi modele teoretice pentru determinarea, directă sau indirectă, a acestor mărimi (*G.S.Wirth şi J.M.Gieskes, 1979; B.Zindler et al., 1986; A.Blum şi A.C.Lasaga, 1988; E.Wieland et al., 1988; A.C.Lasaga şi G.V.Gibbs, 1990; W.Stumm, 1992; W.H.Casey, 1994; P.M.Dove şi J.D.Rimstidt, 1994; D.A.Sverjensky şi N.Sahai, 1998; W.E.Halter, 1999; P.M. Dove, 1999; A. Kitamura et al., 1999; M.Karlsson et al., 2001*). Studiile efectuate de noi asupra proceselor acido-bazice de la interfaţa mineral / soluţie au avut la bază premizele teoretice şi experimentale din literatura citată.

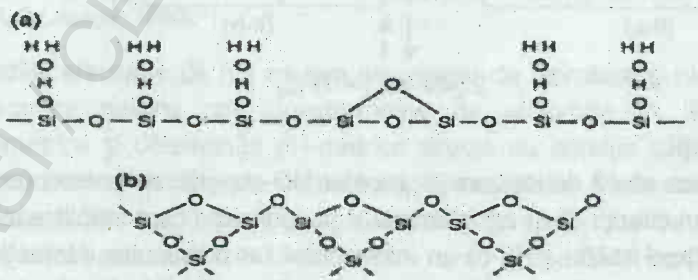
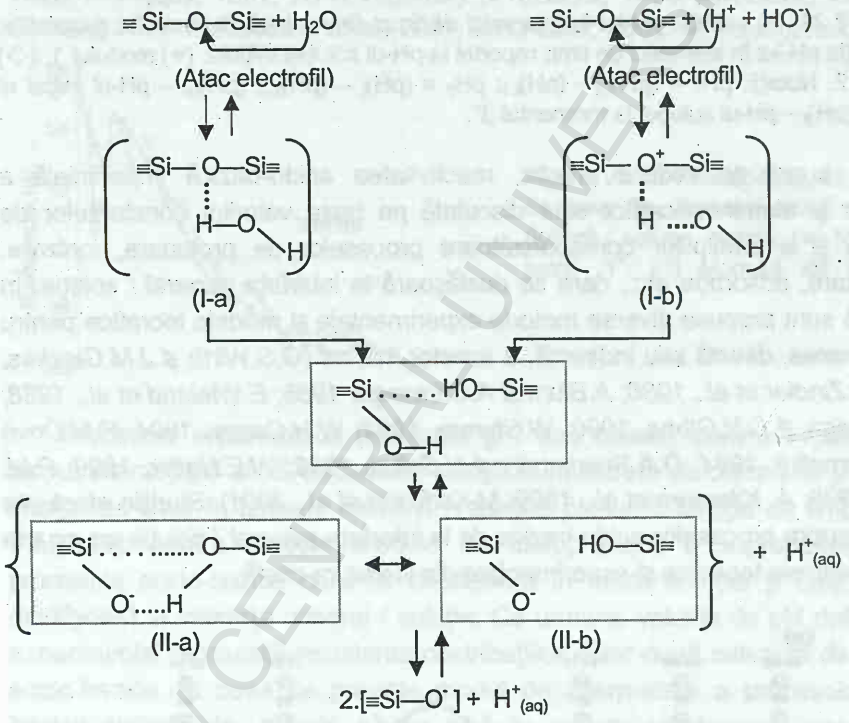


Figura VII.30. (**a**) suprafaţă silicatică hidroxilată prin adsorbţia apei pe grupele silanolice; (**b**) suprafaţă silicatică hidrofobă, dehidroxilată, ce include predominant legături siloxanice punte (*A.C.Lasaga, 1990*).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VII.5-2. Hidratarea şi hidroxilarea suprafeţelor mineralelor

Aceste procese se pot realiza prin următoarele mecanisme: (a) atac nucleofil al H_2O sau / şi HO^-, (b) atac electrofil al H_2O şi / sau H^+, în funcţie de pH-ul soluţiei şi de modul de „funcţionare" a suprafeţei solidului, ca donor sau acceptor de protoni *(A.C.Lasaga, 1990; W.Stumm, 1992; M.L.Farquhar et al., 1997; W.E.Halter, 1999; I.Christl şi R.Kretzschmar, 1999; R.H.Doremus, 2000; E.H.Oelkers, 2001; Y.Gao şi A.Mucci, 2003)*. Intermediarul de reacţie (II) stabilizează parţial structura fazei solide prin formarea de legături de hidrogen şi / sau interacţiuni van der Waals între grupele silanolice disociate şi cele nedisociate:



Discuţii

1. Prima etapă de ionizare a grupelor HO-superficiale poate conduce la doi intermediari diferiţi: (II-a) un intermediar pseudociclic care stabilizează temporar structura fazei solide şi (II-b) un intermediar ce presupune interacţiuni minore între grupele superficiale protonate şi disociate. Cinetica în etapa a doua de ionizare a grupelor HO-superficiale este diferită, în funcţie de intermediarul de la care se pleacă, şi are consecinţe importante asupra dinamicii globale a

procesului de alterare a sticlei vulcanice riolitice: (**a**) impune o anumită stereospecificitate şi selectivitate procesului; (**b**) determină o sensibilitate foarte mare a proceselor de interfaţă la fluctuaţiile condiţiilor fizico-chimice din soluţie.

2. *W.J.Mortier et al.* (1984) şi *J.Sauer* (1987) au studiat aciditatea grupelor HO-superficiale a unor silicaţi şi aluminosilicaţi pe baza energeticii reacţiei:

$$X-OH \rightarrow X-O^- + H^+;\ X = Si: Al \qquad (VII.10)$$

În evaluările făcute, cercetătorii menţionaţi au considerat conformaţiile optime adoptate de intermediarii I-a;b (de tipul $H_3Si\text{-}OH\text{-}AlH_3$) determinate prin metode mecano-cuantice. Rezultatele obţinute au indicat o „aciditate" mai mare pentru grupele Si-OH-Al, concordant cu celelalte date existente în literatură.

P.Hobza et al. (1981) au studiat energetica adsorbţiei apei pe silice pe baza următoarei reacţiei:

$$[H_2O...H_2O]+[\equiv Si-] \leftrightarrow [\equiv Si-]...H_2O+H_2O \qquad (VII.11)$$

Rezultatele obţinute au indicat următoarele: (**a**) suprafeţele aluminosilicaţilor pot avea caracter predominant hidrofil sau hidrofob, în funcţie de raportul concentraţiilor grupelor silanolice şi siloxanice (*figura VII.34*); (**b**) termodinamica şi cinetica adsorpţiei apei pe silicaţi şi aluminosilicaţi depind de caracterul hidrofil sau hidrofob al suprafeţelor acestora (*figurile VII.30; 31; 39*); (**c**) în mod normal, suprafaţa silicei conţine cca 6÷7 grupe OH / $Å^2$; (**d**) în cazul silicei, energia de schimb pentru *reacţia (VII.11)* este de cca -3,5 kcal/mol.

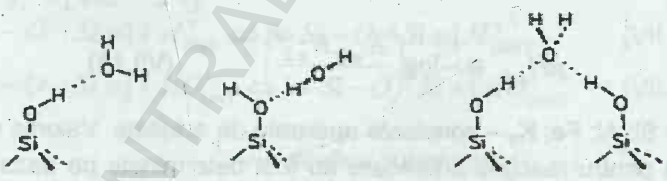


Figura VII.31. Posibilităţi de fixare prin adsorbţie a moleculelor de apă pe grupele silanolice (*A.C.Lasaga, 1990*).

3. Studiile efectuate de noi asupra proceselor de hidratare şi hidroxilare a sticlei vulcanice riolitice prin spectrometrie de absorbţie în IR, analize termogravimetrice şi determinări pH-metrice directe au condus la următoarele rezultate: (**a**) pentru un timp de contact de 48 ore dintre sticla vulcanică (cu granulaţia de 0,071÷0,100 mm) şi apa distilată, numărul total de grupe OH superficiale a fost estimat la 14÷19 /$Å^2$, dintre care: grupe Si-OH ≅ (7÷10) / $Å^2$; grupe Al-OH ≅ (4÷6) / $Å^2$ şi grupe Fe-OH ≅ (3÷4) / $Å^2$; estimările au fost făcute pe baza măsurătorilor din spectrele de IR pentru benzile de absorbţie caracteristice fiecărui tip de grupare OH superficială (*v.capitolul III, volumul I*); (**b**) entalpia de

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

interacţiune dintre grupele HO-superficiale de pe suprafaţa sticlei vulcanice riolitice şi moleculele de apă a fost apreciată la (-11)÷(-18) kj/mol; estimările au fost făcute pe baza frecvenţelor de vibraţie proprii în spectrele de IR ale grupelor Si-OH, Al-OH şi Fe-OH, coroborate cu rezultatele obţinute prin analize termice diferenţiale şi rezultatele obţinute prin titrarea potenţiometrică a sistemului heterogen sticlă vulcanică / apă distilată; (**c**) pentru sistemul sticlă vulcanică riolitică / apă distilată, pH-ul critic pentru procesul de hidroxilare superficială a fost estimat la cca 5,25; pentru valori pH < $pH_{crit.}$ hidroxilarea suprafeţei decurge cel mai probabil prin atac electrofil al $H^+_{(aq)}$ şi H_2O (donor), iar la pH > $pH_{crit.}$ hidroxilarea suprafeţei decurge cel mai probabil prin atac nucleofil al $HO^-_{(aq)}$ şi H_2O (acceptor); (**d**) pentru sistemul sticlă vulcanică / soluţie, în cazul celor două variante experimentale, pH-ului critic are următoarele valori: în modulul de lucru 1 $pH_{crit.} \cong 6{,}10$; în modulul de lucru 2 $pH_{crit.1} \cong 5{,}32$ şi $pH_{crit.2} \cong 6{,}20$; (**e**) pentru evaluarea potenţialului acido-bazic superficial, exprimat prin valori pK_a, am considerat următoarele procese:

$$[\equiv E-OH]+H^+_{(aq)} \leftrightarrow [\equiv E-OH^+_2] \qquad \text{(VII.12-a)}$$

$$[\equiv E-OH^+_2] \leftrightarrow [\equiv E-OH]+H^+_{(aq)};\quad K_{a.1}=\frac{[\equiv E-OH].[H^+_{aq}]}{[\equiv E-OH^+_2]} \qquad \text{(VII.12-b)}$$

$$[\equiv E-OH] \leftrightarrow [\equiv E-O^-]+H^+_{(aq)};\quad K_{a.2}=\frac{[\equiv E-O^-].[H^+_{(aq)}]}{[\equiv E-OH]} \qquad \text{(VII.12-c)}$$

$$pH_{crit.} \cong -\log\left(\frac{K_{a.1}.K_{a.2}}{2}\right) \qquad \text{(VII.13)}$$

în care: E = Si; Al; Fe; K_a – constante aparente de aciditate. Valorile constantelor de echilibru pentru reacţiile anterioare au fost determinate pe baza rezultatelor obţinute prin măsurători directe de pH asupra sistemelor sticlă vulcanică riolitică / apă distilată, utilizând metodele de calcul existente în literatură.

VII.5-3. Procese de schimb ionic mineral ⇌ soluţie

Aceste procese se pot realiza după mecanisme diferite, în funcţie de caracterul izovalent şi neizovalent al substituţiilor, şi implică în mod diferenţiat ionii $H^+_{(aq)}$, $HO^-_{(aq)}$, specii cationice şi anionice prezente în fazele lichide (componenţi iniţiali ai soluţiilor sau levigaţi din fazele solide în primele stadii ale alterării sticlei vulcanice):

$$nH^+_{(aq)} \Leftrightarrow M^{n+}_{(s)} \qquad \text{(VII.14-a)}$$

$$mHO^-_{(aq)} \Leftrightarrow A^{m-}_{(s)} \qquad \text{(VII.14-b)}$$

BCU CLUJ-NAPOCA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$M^{n+}_{1(aq)} \Leftrightarrow M^{n+}_{2(s)} \qquad \text{(VII.15-a)}$$

$$xM^{y+}_{1(aq)} \Leftrightarrow yM^{x+}_{2(s)} \qquad \text{(VII.15-b)}$$

$$A^{m-}_{1(aq)} \Leftrightarrow A^{m-}_{2(s)} \qquad \text{(VII.16-a)}$$

$$nA^{m-}_{1(aq)} \Leftrightarrow mA^{n-}_{2(aq)} \qquad \text{(VII.16-b)}$$

Procesele de schimb ionic se pot desfăşura: (**a**) la suprafaţa granulelor de sticlă vulcanică (prin intermediul grupelor HO-superficiale); (**b**) în interiorul fazei solide (la nivelul centrilor acido-bazic activi din mezopori, macropori, fisuri şi interstraturi – *figurile VII.36;38*). Modul de desfăşurare a acestor procese, simultan sau succesiv, în raport cu hidroxilarea şi hidratarea superficială, determină o evoluţie particulară a proceselor de alterare a sticlelor vulcanice, comparativ cu alterarea fazelor cristaline a mineralelor (feldspaţi, cuarţ, amfiboli, piroxeni etc.) (*H.C.Helgeson, 1984; J.A.Davis şi K.F.Hayes, 1986; A.Blum şi A.C. Lasaga, 1988; W.Casey, 1988; W.Stumm, 1992; M.R.Ghiara şi C.Petti, 1996; M. Dietzel, 2000; E.H.Oelkers şi S.R.Gislason, 2001*).

VII.5-4. Procese de adsorbţie la interfaţă

Aceste procese se pot desfăşura prin implicarea ionilor $H^+_{(aq)}$ şi $HO^-_{(aq)}$, speciilor ionice şi / sau moleculare prezente în soluţie (componenţi iniţiali sau levigaţi din faza solidă în primele etape ale alterării) după următoarele mecanisme generale:

$$[\equiv Si-O-Si\equiv] + H^+_{(aq)} \Leftrightarrow [\equiv Si-O-Si\equiv].H^+_{(ads)} \qquad \text{(VII.17-a)}$$

$$[\equiv Si-O-Si\equiv] + HO^-_{(aq)} \Leftrightarrow [\equiv Si-O-Si\equiv].HO^-_{(ads)} \qquad \text{(VII.17-b)}$$

Procese ulterioare ⇒
- *hidroxilare suprafeţe;*
- *schimb ionic;*
- *difuzie în faza solidă;*
- *complexare la interfaţă;*
- *procese redox*

$$[\equiv Si-O-Si\equiv] + M^{n+}_{(aq)} \Leftrightarrow [\equiv Si-O-Si\equiv].M^{n+}_{(ads)} \qquad \text{(VII.18-a)}$$

$$[\equiv Si-O-Si\equiv] + A^{m-}_{(aq)} \Leftrightarrow [\equiv Si-O-Si\equiv].A^{m-}_{(ads)} \qquad \text{(VII.18-b)}$$

Procese ulterioare ⇒
- *schimb ionic;*
- *hidroliză la interfaţă;*
- *precipitare la interfaţă;*
- *complexare la interfaţă;*

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Adsorbţia constituie principalul mod de fixare pe suprafaţa mineralelor a speciilor chimice ionizabile. În cazul proceselor de adsorbţie urmate de hidroxilarea suprafeţelor se formează grupele HO-superficiale. Protonarea şi deprotonarea acestora este dependentă de pH-ul soluţiei şi determină încărcarea electrică a suprafeţei solidului:

$$[\equiv S-OH_2^+] \leftrightarrow [\equiv S-OH] + H^+_{(aq)}\ \text{;(VII.19-a);}\ K_{a.1(s)} = \frac{[\equiv S-OH].[H^+_{(aq)}]}{[\equiv S-OH_2^+]} \quad \text{(VII.20)}$$

$$[\equiv S-OH] \leftrightarrow [\equiv S-O^-] + H^+_{(aq)}\ \text{; (VII.19-b);}\ K_{a.2(s)} = \frac{[\equiv S-O^-].[H^+_{(aq)}]}{[\equiv S-OH]} \quad \text{(VII.21)}$$

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2}\left(pK_{a.1(s)} + pK_{a.2(s)}\right) \quad \text{(VII.22)}$$

în care: pH_{pzc} – pH piezoelectric (pH-ul la care încărcarea electrică a suprafeţei este nulă); K_a – constante condiţionale de echilibru (cu semnificaţia de constante de aciditate); pentru pH > pH_{pzc}, $[\equiv S\text{-}OH_2^+] > [\equiv S\text{-}O^-]$.

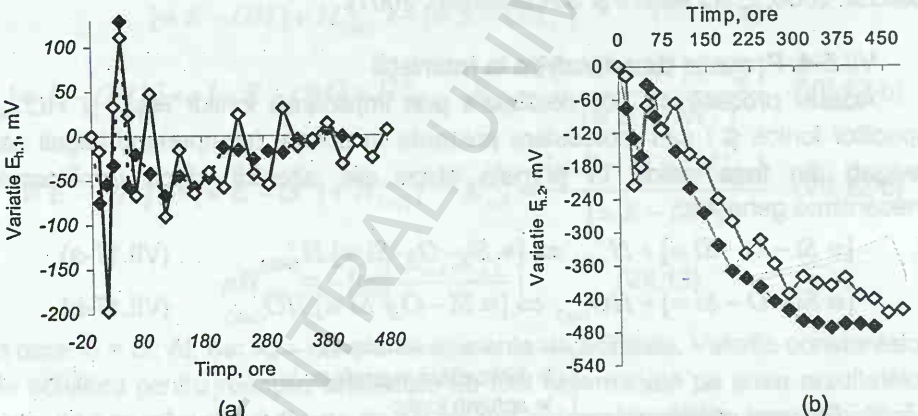


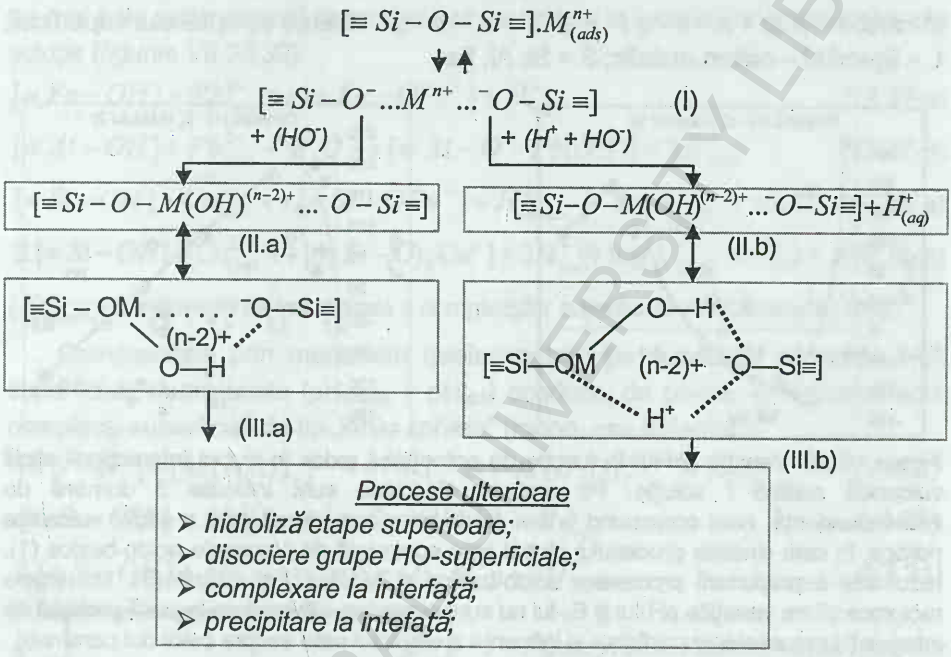
Figura VII.32. (**a**) variaţia E_h-lui în intervalul de timp dintre două determinări succesive; (**b**) variaţia E_h-lui în intervalul de timp raportat la E_h-ul soluţiei iniţiale: (◆) modulul 1; (◇) modulul 2. Notaţii: $E_{h.1} = (E_h)_{t.2} - (E_h)_{t.1}$; $E_{h.2} = (E_h)_t - (E_h)_{t.0}$; $(E_h)_t$ – potenţialul redox al soluţiei la momentul „t"; $(E_h)_{t.0}$ – potenţialul redox iniţial al soluţiei.

VII.5-5. Hidroliza speciilor ionice la interfaţa mineral / soluţie

Procesul poate decurge prin intermediarul (I) sau prin complexarea la interfaţă a speciilor adsorbite (*G.A.Parks, 1990; J.A.Davis şi D.B.Kent, 1990; D.A.Sverjensky, 2003*). Cinetica după care evoluează aceste procese diferă în funcţie de pH-ul soluţiei, gradul de ordonare a fazei solide şi structura intermediarilor după prima etapă de hidroliză. Intermediarii (II.a) şi (III.a) favorizează o evoluţie rapidă a proceselor, în timp ce intermediarii (II.b) şi (III.b)

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

stabilizează temporar faza solidă şi determină limitarea hidrolizei în etapele superioare. Studiile noastre au indicat ca probabile în evoluţia alterării sticlei vulcanice riolitice structurile (II.b) şi (III.b), fapt care impune proceselor globale anumite restricţii de ordin cinetic şi termodinamic:



VII.5-6. Procesele de complexare la interfaţă

Aceste procese implică participarea suprafeţei sticlei vulcanice ca donor (bază Lewis; prin intermediul legăturilor de O-punte şi / sau grupele HO-superficiale, ionizate sau neionizate) sau acceptor (acid Lewis; prin intermediul ionilor metalici componenţi ai reţelei solidului plasaţi în statul superficial) de perechi de electroni – *figurile VII.30;31;37.* Datele existente în literatură au evidenţiat faptul că forma sub care se realizează complexarea unui cation la interfaţă este dependentă de: (**a**) proprietăţile acido-bazice şi redox ale acestuia, şi forma de speciaţie predominantă în soluţie, (**b**) numărul centrilor activi superficiali prin intermediul cărora se realizează fixarea complexului şi modul de „funcţionare" a suprafeţei solidului (ca donor sau acceptor) în condiţiile de lucru, (**c**) diferenţa de stabilitate dintre complexul liber şi complexul fixat la interfaţă, (**d**) impedimentele de ordin steric pe care le impune fixarea / formarea complexului la interfaţă (*G.A.Parks, 1990; J.A.Davis şi D.B.Kent, 1990*).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

După *G.Sposito* (1984), reacţiile de coordinare la interfaţă pot fi descrise prin următoarele ecuaţii stoichiometrice generale:

$$a[\equiv S-OH]+pM^{m+}+qL^{l-}+xH^{+}+yHO^{-} \leftrightarrow [\equiv (S-O)_a M_p (OH)_y H_x L_q^{\delta} + aH^{+}$$

$$b[\equiv S-OH]+qL^{-l}+xH^{+} \leftrightarrow [\equiv S_b H_x L_q^{\varsigma} + bHO^{-} \quad \text{(VI.23-a;b)}$$

în care: $\delta = p.m + x - a - q.l - y$ şi $\varsigma = x + b - q.l$ valenţa complexului superficial; L – ligand;M – cation metalic; S = Si; Al; Fe.

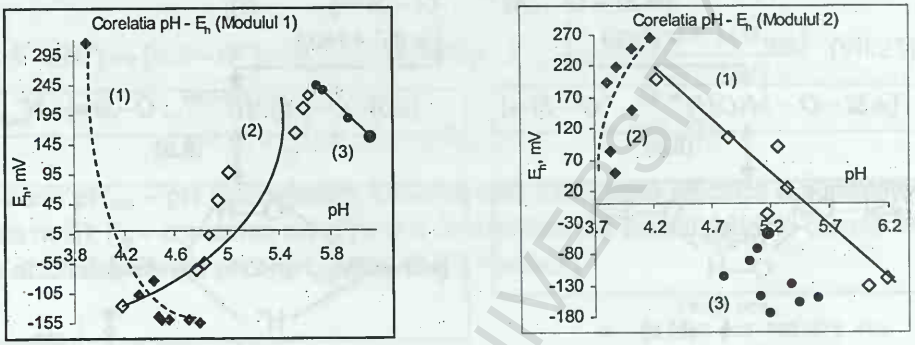


Figura VII.33. Variaţia pH-lui în funcţie de potenţialul redox în timpul interacţiunii sticlă vulcanică riolitică / soluţie. Pe ambele diagrame sunt indicate 3 domenii de interdependenţă, care corespund la trei etape principale de alterare a sticlei vulcanice riolitice, în care cinetica procesului global este controlată de procesele acido-bazice (1), rezultanta suprapunerii proceselor acido-bazice şi redox (2) şi difuzie (3). Influenţele reciproce dintre variaţiile pH-lui şi E_h-lui nu sunt simetrice, diferenţiere impusă probabil de intervenţia proceselor superficiale şi influenţa a efectului salin asupra celor doi parametri.

Conform modelelor actuale (*J.D.Kubicki şi S.E.Apitz, 1998; D.A.Kulik, 2000; D.Sverjensky, 2001; A.A.Jeschke şi W.Deybrodt, 2002; J.V.Oglesby et al., 2002*) complexarea la interfaţa mineral / soluţie se poate realiza prin două mecanisme :

1. *Complexarea prin mecanism electrostatic*: perechile ionice din soluţie aparent complexează simultan:

$$[\equiv S-OH]+Na^{+}+H_2O \leftrightarrow [\equiv S-O^{-}](H_2O)Na^{+}\cdot + H^{+} \quad \text{(VII.24-a)}$$

$$[\equiv S-OH]+NO_3^{-}+H^{+} \leftrightarrow [\equiv S-OH_2^{+}]NO_3^{-} \quad \text{(VII.24-b)}$$

Prin acest mecanism complexează la interfaţă speciile ionice cu caracter de acid Lewis slab (cationii metalelor alcaline, alcalino-pământoase etc.), procesul fiind favorizat de valori ale pH-lui soluţiei mai mari decât pH_{pzc} (pe suprafeţe cu grupe hidroxil deprotonate) şi conduc la formarea unor complecşi supeficiali de tip „outher sphere" (*figurile VII.35;37; tabelul VII.7*):

$$[\equiv S-O^{-}]+[M(H_2O)_6]^{z+} \leftrightarrow [\equiv S-O^{-}(H_2O)M(H_2O)_5^{z+} \quad \text{(VII.25)}$$

$$[\equiv S-OH]+M^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow [\equiv S-OHM^{2+}] \qquad \text{(VII.26)}$$

2. *Complexarea prin mecanism neelectrostatic* (formare de legături coordinative sau legături de hidrogen puternice): determină o perturbare semnificativă a bilanţului protonului din soluţie, deoarece complexarea cationului nu mai este acompaniată în mod direct de fixarea la interfaţă a contraionilor din soluţie (*figurile VII.35;39*):

$$[\equiv Fe-OH]+Pb^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow [\equiv Fe-OPb^{+}]+H^{+}_{(aq)} \qquad \text{(VII.27-a)}$$

$$[\equiv Al-OH]+Pb^{2+}_{(aq)}+H_2O \leftrightarrow [\equiv Al-O-Pb(OH)]+2H^{+}_{(aq)} \qquad \text{(VII.27-b)}$$

$$[\equiv Si-OH]+Cu^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow [\equiv Si-OCu^{+}]+H^{+}_{(aq)}; \quad \log K^{s}_{1(\text{int})} = -5{,}22 \qquad \text{(VII.28-a)}$$

$$2.[\equiv Si-OH]+Cu^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow [(\equiv Si-O)_2 Cu^{o}]+2H^{+}_{(aq)}; \ \log K^{s}_{2(\text{int})} = -9{,}24 \qquad \text{(VII.28-b)}$$

($K^{s}_{i(inst)}$ – constantele de instabilitate a complecşilor superficiali; *P.W.Schindler,1990*)

Complexarea prin mecanism neelectrostatic pe suprafeţe cu grupe HO-superficiale deprotonate ($pH_{soluţie} > pH_{pzc}$) conduce, de obicei, la formarea unor complecşi superficiali de tip „inner sphere" (mono- sau bidentaţi):

$$[\equiv S-O^{-}]+[M(H_2O)_6]^{z+} \leftrightarrow [\equiv S-O-M(H_2O)_5^{(z-1)-}+H_2O \qquad \text{(VII.29)}$$

$$[\equiv S-OH]+M^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow [\equiv S-OM^{+}]+H^{+}_{(aq)} \qquad \text{(VII.30)}$$

$$2.[\equiv S-OH]+M^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow [(\equiv S-O)_2 M^{o}]+2H^{+}_{(aq)} \qquad \text{(VII.31)}$$

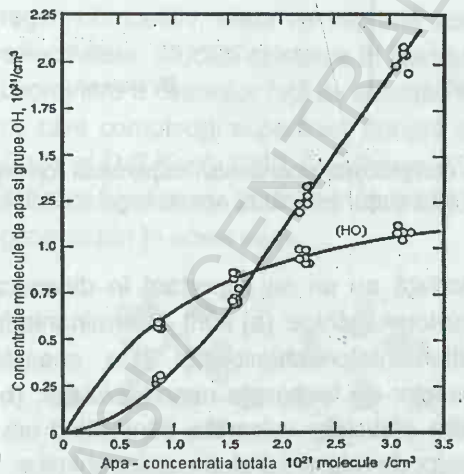


Figura VII.34. Concentraţiile grupelor HO şi a apei dizolvate sub formă moleculară în funcţie de conţinutul total de apă în sticla riolitică. Calculele au fost efectuate cu relaţia:

$$K = \frac{S^2}{C(R-S)}$$

în care: R – concentraţia centrilor reactivi; S – concentraţia grupelor OH; C – concentraţia apei dizolvate; K – constantă condiţională de echilibru, pentru valorile: R = 1,4.10^{21}/cm^3; K = 1,60 (*Sowerby şi Keppler, 1999*; din *R.H.Doremus, 2000*).

Discuţii

1. Distincţia dintre complecşii de tip „outher sphere" şi „inner sphere" este dificial de realizat în cazul complecşilor heterogeni. În cazul complecşilor micşti,

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fixarea la interfaţă se poate realiza printr-un singur punct (complecşi ternari de tip A), sau prin două puncte (complecşi ternari de tip B):

$$[\equiv S-OH]+[M(H_2O)_4L]^{z+} \leftrightarrow [\equiv S-O-M(H_2O)_3L^{(z-1)+}]+H^+_{(aq)} \quad \text{(VII.32)}$$

$$2.[\equiv S-OH]+[M(H_2O)_2L]^{z+} \leftrightarrow [(\equiv S)_2-L-M(H_2O)_2^{(z+2)+}]+2HO^-_{(aq)} \quad \text{(VII.33)}$$

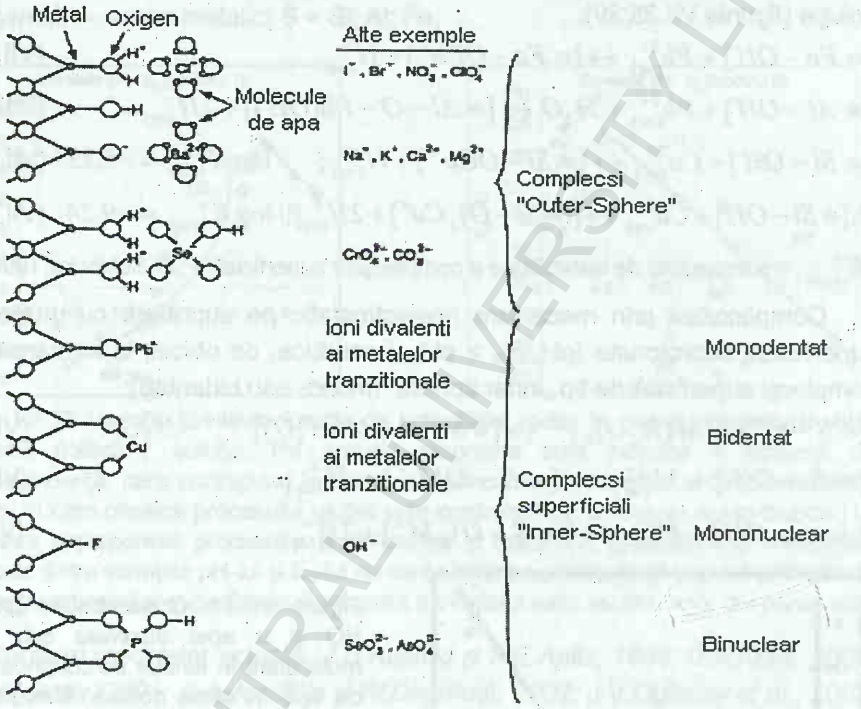


Figura VII.35. Reprezentarea schematică a complecşilor coordinativi superficiali formaţi între ionii anorganici şi grupele OH de pe suprafaţa oxidică în aproximaţia modelului stratului triplu (*J.A.Davis şi D.B.Kent, 1990*).

2. Procesele de complexare la interfaţă au un rol important în dinamica globală a proceselor de zeolitizare a sticlelor vulcanice: (**a**) sunt determinante în realizarea distribuţiei interfazice a elementelor chimice şi prin aceasta influenţează direcţia de evoluţie a proceselor de formare a neomineralelor; (**b**) intervin chiar din primele stadii de alterare a sticlelor vulcanice constituind unul dintre principalii factori limitativi ai proceselor de migrare a elementelor chimice.

Din acest punct de vedere, formarea complecşilor superficiali poate avea următoarele efecte: (**a**) atenuarea / inhibarea proceselor de hidroxilare superficială şi de levigare a componenţilor din fazele solide prin blocarea centrilor activi superficiali, mărirea gradului de hidrofobicitate a suprafeţei

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aluminosilicatice, limitarea proceselor de difuzie între faza solidă şi soluţie, formarea de pelicule hidrofobe sau / şi inpenetrabile pentru speciile chimice din soluţie sau cele levigabile din fazele solide; (b) accelerarea proceselor de levigare a speciilor chimice din fazele solide concomitent cu imprimarea acestor procese a unui grad relativ ridicat de selectivitate prin iniţierea unor procese de „extracţie prin complexare cu liganzi", crearea şi activarea unor centri catalitici pe suprafaţa aluminosilicatică, influenţele directe manifestate asupra celorlalte procese de interfaţă (*J.A.Davis şi D.B.Kent, 1990*).

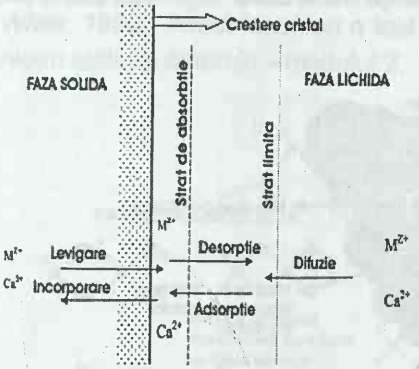


Figura VII.36. Modelul conceptual al corelaţiei dintre coeficienţii de partiţie ai cationilor şi cinetica proceselor de interfaţă. Pentru cazul creşterii vitezei de precipitare a fazei solide (neomineral), în condiţii staţionare, viteza de substituţie a cationilor în faza solidă este aproximată cu viteza de adsorbţie în stratul superficial.

3. Complexarea superficială a cationilor din soluţie decurge invariant în regim competitiv, ceea ce imprimă acestor procese un grad relativ ridicat de selectivitate. Studiile existente în literatură au indicat existenţa unei preferinţe de coordinare a cationilor faţă de anumite tipuri de grupe HO-superficiale şi în raport cu care complecşii superficiali adoptă anumite tipuri de structuri şi simetrii (*J.A. Davis şi D.B.Kent, 1990; G.E.Brown Jr., 1990; J.L.Morford şi S.Emerson, 1999; M.L.Schlegel et al., 2001; L.I.Vico, 2003*). Până în prezent nu s-au elaborat însă generalizări în acest sens.

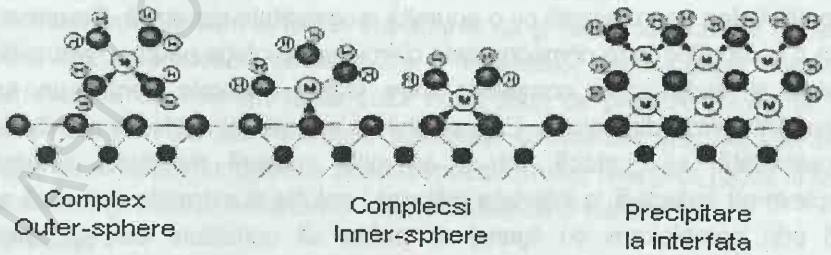


Figura VII.37. Posibilităţi de fixare la interfaţa mineral / soluţie (reprezentată prin linia orizontală); M – ioni metalici şi posibilităţile de fixare a acestora; sferele de la interfaţă reprezintă atomi de oxigen (*G.E.Brown Jr., 1990*).

Consideraţiile anterioare sunt riguros valabile numai în cazul complexării prin mecanism neelectrostatic. Complexarea prin mecanism electrostatic pare să nu decurgă atât de selectiv. Acest lucru a condus la concluzia că efectele de competitivitate nu constituie un criteriu de selecţie riguros pentru procesele de complexare prin mecanism electrostatic din soluţii multicomponente. Mai mult, o serie de studii experimentale (*R.K.Iler, 1979; B.D.Hoyneman şi J.O.Lechie, 1984; J.M.Zachara et al., 1988; 1989; R.H.Neal et al., 1987*) au indicat faptul că la complexarea superficială de multe ori se manifestă efecte sinergetice – cazul complexării anionilor SO_4^{2-} şi CO_3^{2-} pe suprafaţa mineralelor argiloase sau a unor metale grele pe suprafaţa carbonaţilor.

Figura VII.38. Procese la interfaţa granulă de sticlă vulcanică / soluţie.

Competitivitatea complexării la interfaţă şi efectele sinergetice în cazul alterării sticlei vulcanice riolitice constituie principalele cauze care determină o evoluţie incongruentă a proceselor de hidroliză şi, implicit, imprecizia reprezentării acestora prin ecuaţii stoichiometrice. În cazul experimentelor noastre, fiind vorba de procese care se desfăşoară în sisteme multifazice-multicomponente, în interacţiunile component chimic – substrat mineral, competitivitatea se manifestă cu o anumită reciprocitate simetrică. Ca urmare, va exista o competiţie între componentele chimice din soluţie pentru o anumită fază minerală şi, reciproc, o competiţie între fazele minerale pentru un anumit component chimic din soluţie. Este posibil ca această simetrie de manifestare a competitivităţii să inducă într-o anumită măsură efectele sinergetice. Complexarea selectivă la interfaţa mineral / soluţie şi extracţia selectivă solid / lichid prin complexare cu liganzi ar putea să constituie etapele cheie în diferenţierea paragenezelor zeolitice.

4. O importanţă deosebită în cadrul proceselor de complexare la interfaţă o are formarea complecşilor superficiali cu acţiune inhibitoare asupra proceselor

de dizolvare şi cristalizare a noilor faze – *figura VII.39* (*S.Goldberg şi G.Sposito, 1984; R.M.Zachara et al., 1989*). Studiile existente au arătat că anionul fostafat sau cationul Cr(III) acţionează, de cele mai multe ori, ca inhibitori ai proceselor de dizolvare a mineralelor, prin complexarea grupelor HO-superficiale şi formarea de complecşi polinucleari superficiali stabili. De asemenea, Fe(III) poate funcţiona ca inhibitor, însă numai în condiţiile în care cuplarea proceselor de complexare la interfaţă şi de oxidoreducere specifice acestui cation determină precipitarea rapidă a oxizilor sau oxihidroxizilor de fier pe suprafaţa granulelor de minerale (*J.G.Hering şi W.Stumm, 1990; W.H.Casey şi B.Bunker, 1990; A.F. White, 1990*). Acest fenomen a fost observat de noi la alterarea sticlei riolitice în regim static şi dinamic – modulul 2.

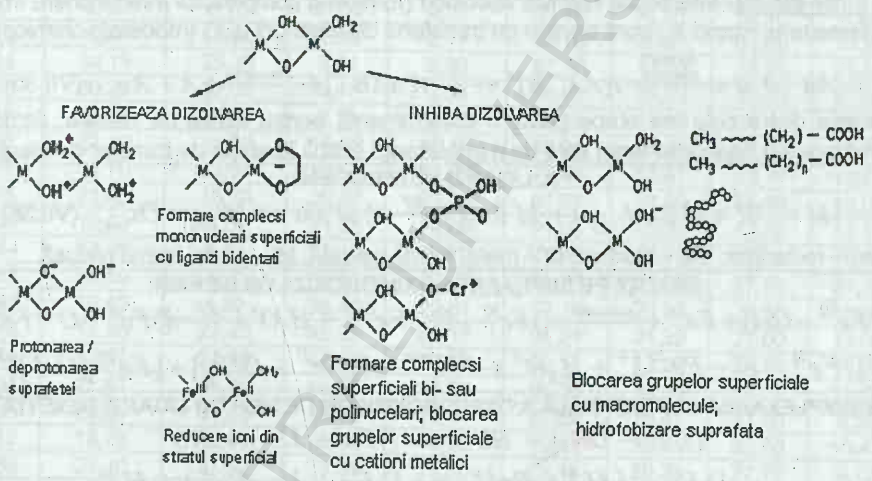


Figura VII.39. Efectele protonării, formării complecşilor cu liganzi şi ioni metalici şi a proceselor redox asupra vitezei de dizolvare (*J.G.Hering şi W.Stumm, 1990*).

VII.5-7. Procese redox la interfaţa mineral / soluţie

Aceste procese sunt la fel de importante ca şi cele acido-bazice deoarece, în multe cazuri, procesele de dizolvare a mineralelor decurg după mecanisme mixte rezultate din suprapunerea celor două tipuri de procese (*G.Furrer şi W. Stumm, 1986*). În *tabelul VII.7* sunt prezentate comparativ efectele liganzilor şi grupelor superficiale funcţionale asupra mecanismelor reacţiilor redox implicate în dizolvarea (hidroliza) mineralelor aluminosilicatice şi oxidice.

Discuţii

1. *B.Wehrli et al.* (1989; 1990) a arătat că speciile chimice oxidante sau reducătore pot forma complecşi superficiali de tip „inner-sphere" sau „outer-

sphere", iar forma sub care complexează le influenţează semnificativ reactivitatea superficială. De exemplu, Cu(II) sub formă de complex superficial (complexat cu grupe OH sau O-punte, care se comportă ca donori σ) este un oxidant mai slab decât $Cu^{2+}_{(aq)}$; Fe(II) legat în sfera interioară a unui oxid este un reducător mai puternic decât $Fe^{2+}_{(aq)}$.

Tabelul VII.7. Reacţii redox la interfaţa mineral / soluţie – mecanisme (*Wehrli et al., 1989*, cu modificări după *J.G.Hering şi W.Stumm, 1990*).

1. LIGANZI OMOGENI:

Outer-sphere. Formarea iniţială a perechii ionice este urmată de etapa determinantă de viteză – transferul de electroni (ET)(modelele electrostatice):

$$A^+ + B \xleftarrow{difuzie} [A...B^+]^{\neq} \xleftarrow{difuzie} A + B^+ \quad \text{(VII.34)}$$

Inner-sphere. Interacţiile chimice specifice (formarea complexului inner-sphere implică legarea unui ligand X) sunt urmate de transferul de electroni (ET) (modelele chimice):

$$AX^+ + B \xleftarrow[complex]{formare} [AX^+B]^{\neq} \xleftrightarrow{ET} [AXB^+] \xleftarrow{disociere} A + XB^+ \quad \text{(VII.35)}$$

Oricare dintre cele trei etape poate fi determinantă pentru viteza de reacţie. Structura electronică a ligandului legat este de o importanţă critică în etapa de transfer de electroni.

2. LIGANZI HETEROGENI:

$$\rangle M - OH + H\,\mathrm{Red}_{(aq)} \leftrightarrow \rangle M\,\mathrm{Red} \xleftarrow{ET} \rangle M'Ox \leftrightarrow M'_{(aq)} + Ox_{(aq)} \quad \text{(VII.36)}$$

Red – reducător; Ox – oxidant; M – metal formă oxidată; M' – metal formă redusă

REACŢII PE SUPRAFAŢA OXIHIDROXIZILOR DE FIER:

$$[\rangle Fe^{III} - OH] + Fe^{2+} \xleftarrow{adsorptie} [\rangle Fe^{III} - O - Fe^{II}]^+ + H_3O^+ \xleftrightarrow{ET} [\rangle Fe^{II} - O - Fe^{III}]^+$$

$$[\rangle Fe^{II} - O - Fe^{III}]^+ + H_3O^+ \xleftarrow{desorptie} [\rangle Fe^{II} - OH_2] + [Fe^{III}(OH)]^{2+}$$

COMPLEXAREA SUPERFICIALĂ A OXIHIDROXIZILOR DE FIER CU LIGANZI BIDENTAŢI:

$$[\rangle Fe - OH] + HL^- \leftrightarrow [\rangle Fe - LH] + HO^-$$

$$[\rangle Fe - LH] + Fe^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow [\rangle Fe - L - Fe^+] + H^+$$

$$[\rangle Fe^{III} - L - Fe^{II+}] \xleftrightarrow{ET} [\rangle Fe^{II} - L - Fe^{III+}]$$

$$[\rangle Fe^{II} - L - Fe^{III+}] + H_2O \leftrightarrow [\rangle Fe^{II} - OH_2] + Fe^{III+}L$$

2. Mineralele aluminosilicatice, care conţin fier în compoziţia lor, adoptă preferenţial la dizolvare un mecanism incongruent. În primele stadii ale dizolvării, pe suprafaţa acestor minerale se formează grupe funcţionale Fe^{III}-OH şi Fe^{II}-OH (alături de grupele Si-OH şi Al-OH) care pot manifesta, în funcţie de condiţii, efecte catalitice sau inhibitoare asupra procesului global de dizolvare. În plus, cinetica procesului $Fe^{2+}_{(ads)} \leftrightarrow Fe^{3+}_{(ads)}$ modifică semnificativ dinamica elementelor chimice în procesul de dizolvare (*A.F.White şi A.Yee, 1985*). În structura sticlelor vulcanice, Fe^{3+} (r_i = 0,064 nm) ocupă de obicei poziţii tetraedrice, iar Fe^{2+} (r_i = 0,074 nm) ocupă preferenţial poziţii octaedrice. Însă această distribuţie nu este

statică. Multe studii au arătat că raportul dintre poziţiile ocupate de cei doi ioni se modifică în mod continuu (*T.Akimoto et al.,1984; A.F.White, 1990; A.F.White, 1985; 1990; G.B.Cook şi R.F.Cooper., 2000; M.Wilke et al., 2001*). Concordant cu studiile existente, principalele reacţii care modifică acest raport sunt:

$$2[Fe^{2+}, Fe_2^{3+}]O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 3\gamma[F_2^{3+}]O_3 \qquad \text{(VII.37)}$$

$$[Fe^{2+}, Fe_2^{3+}]O_4 + 2H^+ \rightarrow [Fe_2^{3+}]O_3 + Fe^{2+} + H_2O \qquad \text{(VII.38)}$$

Tabelul VII.8. Rezultatele experimentale obţinute la studiul interacţiunii sticlă vulcanică riolitică / soluţie apoasă.

Timp, ore	Soluţie A (modulul de lucru „1")				Soluţie B (modulul de lucru „2")			
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
0	0,53	0,15	0,037	0,11	85,48	9,16	15,78	3,20
12	8,31	13,50	1,90	2,17	69,78	5,25	31,06	14,08
24	24,15	25,39	3,04	2,90	67,10	14,93	37,22	23,65
36	30,28	32,05	4,47	3,54	58,95	25,02	32,55	27,98
48	32,86	37,61	9,19	12,38	58,05	34,40	24,63	15,72
60	22,19	34,30	16,08	19,65	66,21	38,56	22,39	14,39
72	18,70	32,07	18,52	21,49	77,48	53,61	29,71	13,60
96	21,42	16,75	20,67	23,25	81,97	33,09	31,89	13,05
120	19,63	8,29	21,25	24,09	91,03	50,00	42,66	12,11
144	17,05	4,13	25,19	22,70	105,62	39,17	33,09	18,00
168	15,19	4,20	33,11	22,96	98,75	30,89	27,84	21,29
192	16,42	4,92	38,40	20,81	97,19	20,35	30,13	15,42
216	12,25	22,45	45,95	22,17	98,24	24,20	27,00	13,00
240	13,87	24,68	47,10	21,03	90,11	13,50	24,75	10,95
264	25,91	36,10	45,25	17,31	80,39	19,13	28,53	11,78
288	20,64	31,08	39,40	19,14	67,55	20,47	31,00	9,55
312	18,29	42,00	38,52	18,20	70,60	33,45	32,60	10,47
336	23,40	27,52	33,39	17,50	79,46	50,38	27,75	9,12
360	21,32	17,10	37,15	16,63	83,29	41,00	24,91	7,95
384	20,07	15,00	33,05	12,85	103,10	64,18	26,45	8,81
408	18,66	24,93	31,98	14,08	104,35	48,23	24,08	8,02
432	19,83	26,39	32,37	12,94	75,22	35,76	25,17	6,70
456	-	-	-	-	65,14	30,08	24,10	6,15
480	-	-	-	-	63,39	33,49	24,32	5,83

Concentraţiile – în mg / litru.

După *A.White* şi *M.F.Hochella Jr.* (1989), reacţiile de oxido-reducere ale ionilor fierului în faze solide implică desfăşurarea a două semireacţii cuplate:

$$3[Fe^{2+}, Fe_2^{3+}]O_4 \rightarrow 4\gamma[F_2^{3+}]O_3 + Fe^{2+} + 2.e^- \qquad \text{(VII.39)}$$

$$[Fe^{2+}, Fe_2^{3+}]O_4 + 8H^+ + 2.e^- \rightarrow 3Fe^{2+} + 4H_2O \qquad \text{(VII.40)}$$

Elementele tranziţionale care posedă mai multe stări de oxidare şi care pot funcţiona ca donori sau acceptori de electroni interferă procesele cuplate VII.39

şi VII.40. De obicei, aceste elemente decuplează procesul de reducere din sistemul de reacţii VII.39-40, facilitând corodarea şi dizolvarea fazei solide, cu o levigare considerabilă a cationilor de fier în soluţie:

$$[Fe^{2+}, Fe_2^{3+}]O_4 + 4H^+ + 2V^{3+} \rightarrow 3Fe^{3+} + 2VO^+ + 2H_2O \quad \text{(VII.41)}$$

Creşterea concentraţiei Fe(II) supeficial, respectiv a fierului levigat din faza solidă, poate fi atribuită şi acţiunii donoare de electroni a Fe(II) adsorbit sau din soluţie asupra speciilor fierului din structură. Cel mai probabil, mecanismul unei astfel de intercaţiuni implică următoarea succesune de transformări:

Procesul global: $[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}_{ads}] \rightarrow [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}_{ads}]$ (VII.42)	
Reacţii cu transfer de electroni	*Reacţii cu transfer de protoni*
$[Fe^{2+}] \rightarrow [Fe^{3+}] + e^-$	$[HO^-] \rightarrow [O^{2-}] + H^+$
$[Fe^{3+}]_{\text{sup rafata}} + e^- \rightarrow [Fe^{2+}]_{\text{sup rafata}}$	$[O^{2-}]_{\text{sup rafata}} + H^+ \rightarrow [HO^-]_{\text{sup rafata}}$
$[Fe^{3+}]_{\text{suprafata}} + H^+ + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow [Fe^{3+}]_{\text{suprafata}} + \frac{1}{2}H_2O$	$[HO]_{\text{suprafata}} + HO \rightarrow [O^{2-}]_{\text{suprafata}} + 1/2H_2O$

3. Dizolvarea incongruentă a silicaţilor şi aluminosilicaţilor impune ca necesară cuplarea proceselor protolitice cu cele redox, ceea ce determină cuplajul dintre transferul de electroni de la o specie chimică la alta cu transferul de cationi între faza solidă şi soluţie (*A.F.While şi A.Yee, 1995; A.F.White, 1990*):

$$[Fe^{2+}, \frac{1}{z}M^{z+}] \rightarrow [Fe^{3+}] + \frac{1}{z}M^{z+} + e^- \quad \text{(VII.43-a)}$$

$$[Fe^{2+}, \frac{1}{2}Ca^{2+}] \rightarrow [Fe^{3+}] + \frac{1}{2}Ca^{2+} + e^- \quad \text{(VII.43-b)}$$

$$[Fe^{2+}, K^+] \rightarrow [Fe^{3+}] + K^+ + e^- \quad \text{(VII.43-c)}$$

Fe(III) superficial hidrolizează uşor şi poate fi levigat în soluţie prin reacţii de tipul:

$$[Fe^{3+}] + 3H^+ \Rightarrow [3H^+] + Fe^{3+} \quad \text{(VII.44)}$$

$$[Fe^{3+}] + 3H^+ + e^- \Rightarrow [3H^+] + Fe^{2+} \quad \text{(VII.45)}$$

În condiţii oxidante, procesele de dizolvare congruentă a elementele alcaline şi alcalino-pământoase, observate la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice, au loc cel mai probabil după o reacţie de tipul:

$$[Fe^{2+}, \frac{1}{z}M^{z+}] + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \rightarrow [Fe^{3+}] + \frac{1}{z}M^{z+} + \frac{1}{2}H_2O \quad \text{(VII.46)}$$

În condiţii oxidante, Fe(II) superficial (format prin procese redox în faza solidă sau adsorbit din soluţie) formează oxihidroxizi superficiali, deosebit de stabili, cu proprietăţi complexante şi acido-bazice puternice:

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow [FeOOH] + 2H^+ \quad \text{(VII.47)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

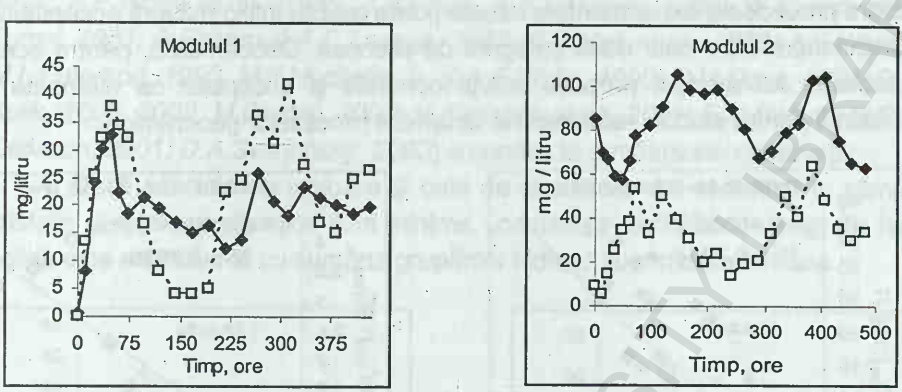


Figura VII.40. Variaţiile $[Na^{+}_{(aq)}]$ şi $[K^{+}_{(aq)}]$ în funcţie de timp la interacţiunea sticlă vulcanică riolitică / soluţie în regim dinamic. Notaţii: (♦) $[Na^{+}_{(aq)}]$; (□) $[K^{+}_{(aq)}]$.

4. Mecanismul de levigare a fierului din poziţie octaedrică este diferit de mecanismul după care se realizează levigarea acestuia din poziţiile tetraedrice. Corelaţiile observate între fierul şi aluminiul levigat la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice au condus la ipoteza că levigarea aluminiului, cel puţin în cazul studiat de noi, este legată de mecanismele de levigare a fierului din poziţiile octaedrice – reacţiile probabile:

$$[Fe^{2+}(OH)_{(octa)}] \rightarrow [Fe^{2+}O(OH)_{octa}] + H^{+} + e^{-} \qquad \text{(VII.48-a)}$$

$$3[Fe^{2+}_{octa}] \rightarrow 2[Fe^{3+}_{octa}] + Fe^{3+} + 3.e^{-} \qquad \text{(VII.48-b)}$$

$$[Fe^{2+}_{octa}] + H_2O \rightarrow [Fe^{3+}_{octa}(HO^{-})_{\text{int}er}] + H^{+} + e^{-} \qquad \text{(VII.48-c)}$$

Discuţii

Toate procesele menţionate anterior manifestă un efect direct asupra bilanţului protonului în sistemul heterogen solid / soluţie şi un efect indirect (prin dependenţa constantelor de echilibru, vitezelor de reacţie, potenţialelor chimice de activitătatea termodinamică a ionilor H^{+} şi HO^{-} din soluţie, respectiv la interfaţă). Acestor procese li se suprapun o gamă variată de reacţii redox sau procese de polarizare care pot modifica indirect bilanţul protonului în sistemul sticlă vulcanică / soluţie. În aceste condiţii se pun următoarele probleme: (**1**) care este semnificaţia fizică a mărimii măsurate prin determinări pH-metrice şi potenţiometrice; (**2**) care dintre procesele acido-bazice enumerate anterior se regăsesc, şi în ce măsură, în valorile de pH şi potenţial redox măsurate experimental; (**3**) valorile de pH măsurate direct sunt corect utilizate (ca valoare numerică şi semnificaţie fizică) în interpretarea proceselor acido-bazice; (**4**) care

BCU CLUJ-NAPOCA BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

dintre procedeele experimentale uzuale poate realiza într-o măsură acceptabilă o discriminare între cele două categorii de procese. Deocamdată, pentru aceste probleme nu au fost propuse soluţii concrete şi acceptate ca elemente de referinţă pentru studiile referitoare la dinamica proceselor geochimice.

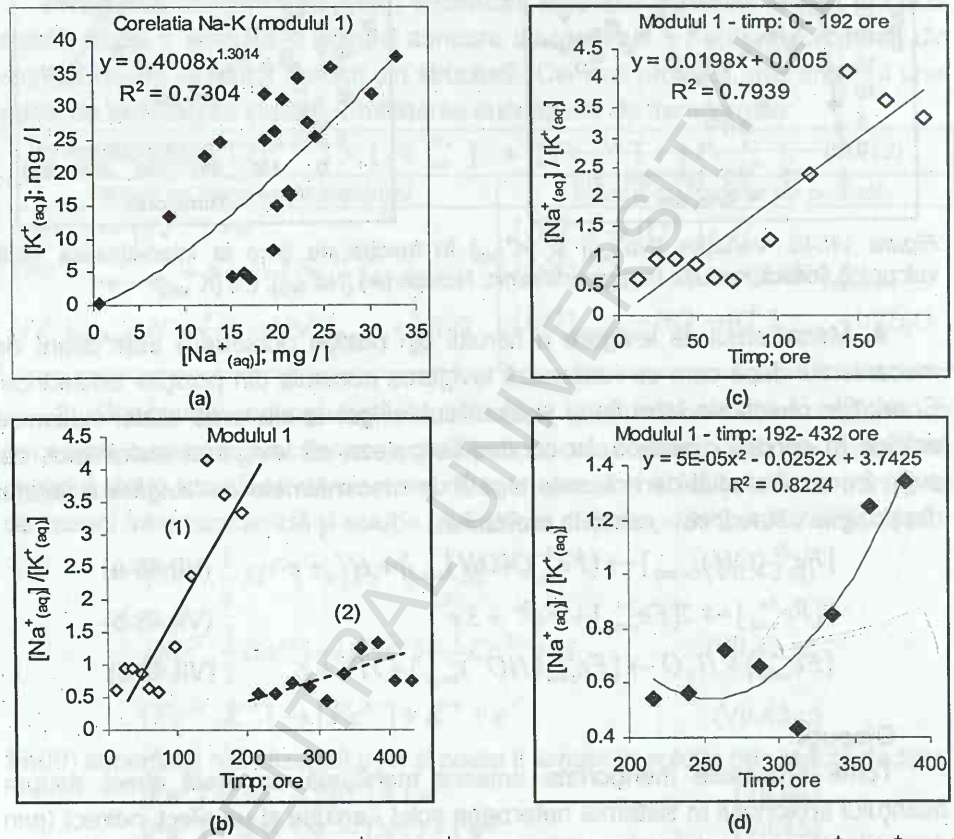


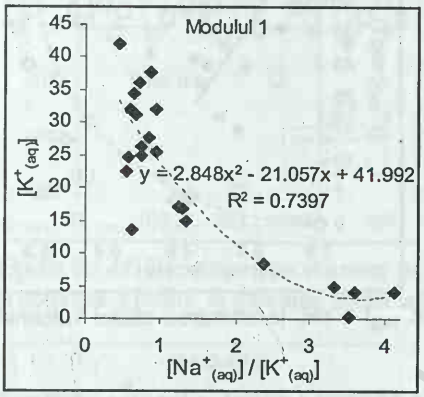
Figura VII.41. Corelaţiile din $Na^+_{(aq)}$ şi $K^+_{(aq)}$ (a), respectiv dintre raportul $Na^+_{(aq)}/K^+_{(aq)}$ şi timpul de contact dintre faze (b), la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul 1. În figurile (c) şi (d) sunt date ecuaţile de regresie pentru dependenţele (1) şi (2) din figura (b).

Urmărind valorile concentraţiilor speciilor chimice levigate în soluţie (*tabelele VII.8;11;12;14*), se poate observa existenţa unor corelaţii directe între procesele acido-bazice şi redox superficiale, procesele de levigare şi procesele de speciaţie din soluţie. Interpretarea rezultatelor noastre comparativ cu cele din literatura de specialitate (*D.W.Fuersteanau, 1970; G.S.Wirth şi J.M.Gieskes, 1979; D.B.Hawkins, 1981; H.C.Helgeson, 1984; W.H.Casey, 1984; A.C.Lasaga,*

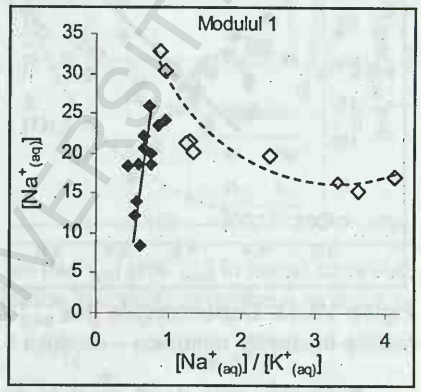
BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1984; A.F.White et al., 1985; J.A.Davis şi K.F.Hayes, 1986; W.Stumm şi G. Furrer, 1987; A.Blumm şi A.C.Lasaga, 1988; B.Wehril et al., 1989; A.F.White şi M.L.Peterson, 1990; M.F.Hochella Jr. şi A.F.White, 1990; P.M.Dove, 1994; D.A. Kulik, 2000; 2002; M.Dietzel, 2000; M.Karlsson et al., 2001; E.H.Oelkers şi S.R. Gislason, 2001; D.A.Sverjensky, 2003) a condus la următoarele observaţii:

1. Dacă efectele de inhibare şi cele de stabilizare ale cationilor în câmpul cristalin al reţelelor silicatice sunt minime, „cantitatea" de cationi extraşi din faza solidă este echivalentă cu numărul grupărilor hidroxil superficiale formate.



(a)



(b)

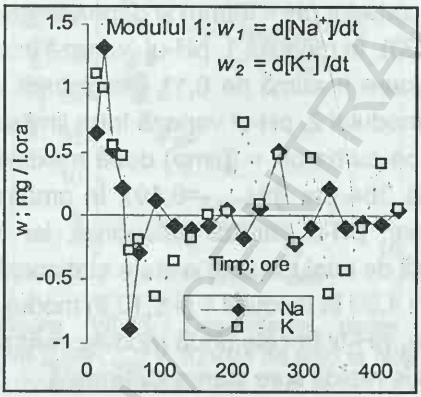


Figura VII.42. Dependenţele $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ în funcţie de $[Na^+_{(aq)}]$ / $[K^+_{(aq)}]$ – (a); (b), respectiv vitezele de variaţie ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ în timp, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul 1.

2. Formarea peliculelor inhibitoare pe suprafaţa granulelor de sticlă vulcanică determină, în prima fază, o diminuare a aciditătii suprafeţei datorită blocării grupărilor HO-superficiale. Acest lucru este indicat de reprezentările grafice în care palierele de pe curbele de pH sunt corelate cu stările quasi-staţionare ale proceselor de levigare. În a doua etapă, are loc o hidroxilare rapidă a suprafeţei granulelor de sticlă vulcanică, când se formează în număr

mai mare de grupe funcţionale de tipul Al-OH şi Fe-OH, mai reactive decât grupele ≡Si-OH. Gradul diferit de ionizare a acestor grupe funcţionale şi competitivitatea care se manifestă între procesele de ionizare explică satisfăcător variaţiile bruşte şi în trepte ale pH-lui. Contribuţia fiecărui tip de grupă funcţională la potenţialul acido-bazic total este însă mai dificil de evaluat.

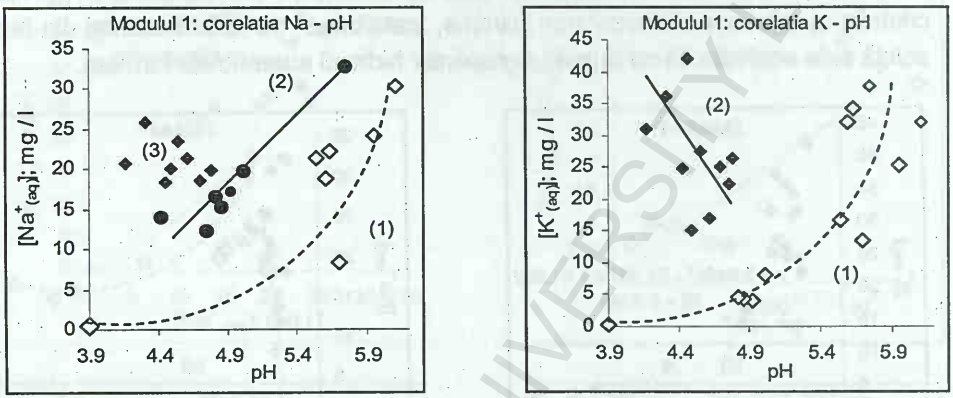


Figura VII.43. Dependenţele $[Na^{+}_{(aq)}]$ – pH şi $[K^{+}_{(aq)}]$ – pH, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul 1.

3. Pentru cele două module de lucru, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice, tendinţele de variaţie ale curbelor pH = f(timp) şi dependenţele pH = f(E_h) sunt diferite (*figurile VII.27;29;32;33*). În modulul 1, pH-ul variază între limitele 3,90 ($pH_{iniţial}$)÷4,79 (pH_{final}), cu o valoare maximă de 6,11 înregistrată la un timp de contact între faze de 36 ore. În modulul 2, pH-ul variază între limitele 4,18 ($pH_{iniţial}$)÷5,20 (pH_{final}), remarcându-se pe curba pH = f(timp) două maxime, unul la 162 de ore ($pH_{max.1}$=5,35) şi unul la 384 ore ($pH_{max.2}$=6,19). În ambele module de lucru, în intervalul de 0÷120 ore, pH-ul variază antagonist, iar în intervalul 120÷312 ore, se remarcă o tendinţă de evoluţie spre o stare staţionară, când pH-ul variază foarte puţin în jurul valorii 4,50 în modulul 1 şi 5,10 în modulul 2. La valori ale timpului de reacţie > 312 ore, pH-ul în cele două module variază antagonist, manifestând o tendinţă de evoluţie rapidă spre starea staţionară.

Dependenţele E_h = f(timp) sunt similare pentru cele două module de lucru, evidenţiindu-se şi în acest caz tendinţa de evoluţie spre starea staţionară, la aproximativ aceleaşi valori ale timpului de reacţie ca şi în cazul pH-lui (*figura VII.28*). Dependenţa dintre pH şi Eh nu poate fi exprimată prin corelaţii simple decât pe intervale relativ mici de timp (*figura VII.33*).

Aceste observaţii indică faptul că procesele acido-bazice superficiale nu se desfăşoară independent de procesele redox şi de complexare la interfaţa sticlă

vulcanică riolitică / soluţie şi confirmă valabilitatea mecanismele proceselor elementare discutate anterior. De asemenea, modul de variaţie a pH-lui şi E_h-lui conduce la ipoteza că mineralele silicatice şi aluminosilicatice se comportă asemănător sistemelor tampon acido-bazice.

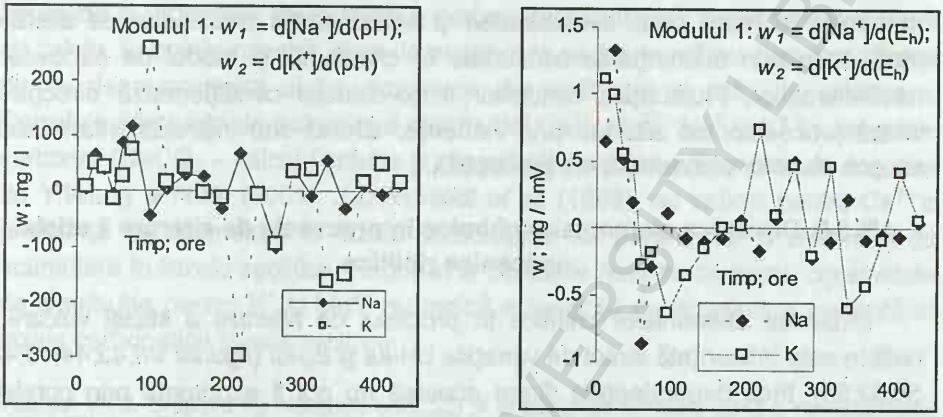


Figura VII.44. Dependenţele vitezelor de variaţie ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ în raport cu pH-ul şi potenţialul redox, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul 1.

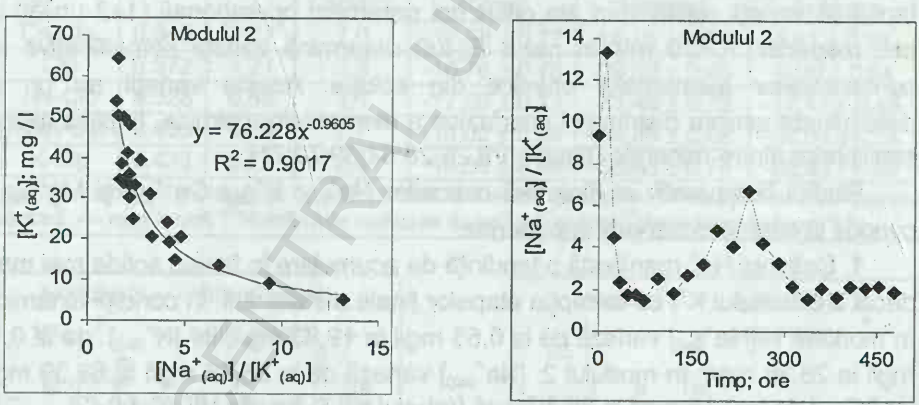


Figura VII.45. Dependenţa dintre $[Na^+_{(aq)}]/[K^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$, respectiv variaţia $[Na^+_{(aq)}]/[K^+_{(aq)}]$ în funcţie de timp la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul de lucru 2.

4. Rezultatele noastre experimentale au indicat faptul că numai în primele stadii ale alterării (la un timp de reacţie de cca 60 ore în modulul 1 şi cca 48 de ore în modulul 2) dizolvarea sticlei vulcanice decurge după un mecanism congruent, care poate fi descris printr-o cinetică relativ simplă. Interferenţele care apar între procesele de levigare a componenţilor chimici din fazele solide, procesele de precipitare şi cristalizare a noilor faze minerale, respectiv

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

interferenţele dintre procesele elementare din cadrul mecanismelor de reacţie determină evoluţia alterării sticlei vulcanice pe mai multe „canale de reacţie" echiprobabile, după mecanisme incongruente, dificil de reprezentat din punct de vedere cinetic. Acest mod de evoluţie a sistemelor sticlă vulcanică / soluţie determină în mare parte sensibilitatea şi selectivitatea proceselor de alterare, traductibile prin diferenţierile constatate în chimismul şi modul de asociere a neomineralelor. Fluctuaţiile condiţiilor fizico-chimice condiţionează direcţia şi viteza proceselor de alterare prin influenţa, directă sau indirectă, manifestată asupra etapelor elementare ale procesului.

VII.5-8. Dinamica elementelor chimice în procesele de alterare a sticlei vulcanice riolitice

Dinamica elementelor chimice în procesul de alterare a sticlei vulcanice riolitice este influenţată direct de variaţiile pH-lui şi E_h-lui (*figurile VII.43;44;46;48; 50;52;55*), însă dependenţele dintre acestea nu pot fi exprimate prin corelaţii explicite decât pentru etapele iniţiale ale procesului de alterare. Corelaţiile dintre vitezele de variaţie ale speciilor chimice levigate în soluţie, pH şi E_h, au indicat faptul că variaţii relativ mici ale celor doi parametri operaţionali (1÷2 unităţi de pH, respectiv 10÷20 mV în cazul E_h-lui) determină variaţii semnificative ale concentraţiilor elementelor chimice din soluţie. Aceste variaţii au un rol determinant asupra distribuţiei interfazice a elementelor chimice, implicit asupra echilibrelor dintre minerale (*figurile VII.25;26;64;69;70;71*).

Studiul comparativ al dinamicii cationilor $Na^+_{(aq)}$; $K^+_{(aq)}$; $Ca^{2+}_{(aq)}$ şi $Mg^{2+}_{(aq)}$ a condus la câteva observaţii importante:

1. Cationul Na^+ manifestă o tendinţă de acumulare în fazele solide mai mare decât a cationului K^+, cu excepţia etapelor finale ale alterării. În condiţii dinamice, în modulul 1: $[Na^+_{(aq)}]$ variază de la 0,53 mg/l la 19,83 mg/l, iar $[K^+_{(aq)}]$ de la 0,15 mg/l la 26,39 mg/l; în modulul 2: $[Na^+_{(aq)}]$ variază de la 85,48 mg/l la 63,39 mg/l, iar $[K^+_{(aq)}]$ de la 0,15 mg/l la 26,39 mg/l (*tabelul VII.8; figurile VII.40;41;42*).

2. Variaţiile $[K^+_{(aq)}]$ în raport cu pH-ul şi potenţialul redox sunt mult mai rapide şi mai ample decât cele ale $[Na^+_{(aq)}]$, ceea ce indică o influenţă mai mare a pH-lui şi E_h-lui asupra dinamicii K^+ (*figurile VII.43;44;45;46*).

3. În fazele solide finale, cei doi cationi se distribuie diferenţiat: Na^+ predominant în mineralele zeolitice, iar K^+ în mineralele argiloase şi feldspaţi.

4. Ca tendinţe de variaţie în raport cu timpul de contact dintre faze, pH şi E_h, respectiv modul de distribuţie în fazele solide finale, cationul Ca^{2+} se comportă asemănător Na^+, iar cationul Mg^{2+} se comportă asemănător K^+ (*figurile VII.47;49; 50;51*).

5. În fazele solide finale, Mg^{2+} se acumulează preferenţial în mineralele argiloase (alături de K^+) şi parţial în carbonaţi, iar Ca^{2+} se acumulează preferenţial în mineralele zeolitice (împreună cu Na^+) şi în carbonaţi.

6. Concurenţa dintre procesele de formare a zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit şi procesele de formare a carbonaţilor limitează dezvoltarea zeoliţilor cu calciu. În opinia noastră, tipul de zeolit care se formează nu este condiţionat numai de concurenţa dintre procesele de zeolitizare şi cele de calcitizare. Calculele efectuate de noi asupra distribuţiei Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ şi K^+ în sistemele carbonat ($CaCO_3$ – calcit) / soluţie şi clinoptilolit / soluţie, prin metodele descrise de *Y.Wang şi H.Xu* (2001), *J.D.Rimstidt et al.* (1998), au indicat pentru Ca^{2+} o preferinţă de acumulare în fazele carbonatice, iar pentru Na^+ o preferinţă de acumulare în fazele zeolitice. Raportat la condiţiile noastre de lucru, constantele de distribuţie pentru K^+ şi Mg^{2+} nu indică o tendinţă de acumulare evidentă în fazele carbonatice şi cele zeolitice.

Tabelul VII.9. Entalpia de hidratare (ΔH_{hyd-z}) şi entalpia de formare (ΔH_f) a clinoptilolitului la 25°C (*S.Yang et al., 2001*).

Zeolit	n[1]	(Z/r)[2]	H_2O / Cation[3]	ΔH_{hyd-z}; Kj/mol	ΔH_f (din oxizi); Kj/mol[4]	
					Hidratat	Anhidru
Ca-Clp.	0,646	2,07	7,0	-17,59 ± 0,77	-14,18 ± 0,6 7	3,41 ± 0,38
Clp	0,572	1,21	3,5	-16,76 ± 0,78	-26,76 ± 0,46	-9,90 ± 0,64
Na-Clp	0,528	0,98	3,1	-17,29 ± 0,72	-31,40 ± 0,72	-14,11 ± 0,45
NaK-Clp	0,495	0,86	2,7	-14,02 ± 0,96	-34,88 ± 0,62	-20,86 ± 0,74
K-Clp	0,433	0,72	2,4	-13,39 ± 0,88	-39,88 ± 0,74	-26,50 ± 0,48

[1]Numărul molar al moleculelor de apă calculat la 2 atomi de oxigen. [2]Potenţial ionic: Z – sarcina electrică; r – raza ionică. [3]Numărul de molecule de apă per cation; [4]Determinat în baza TO_2.

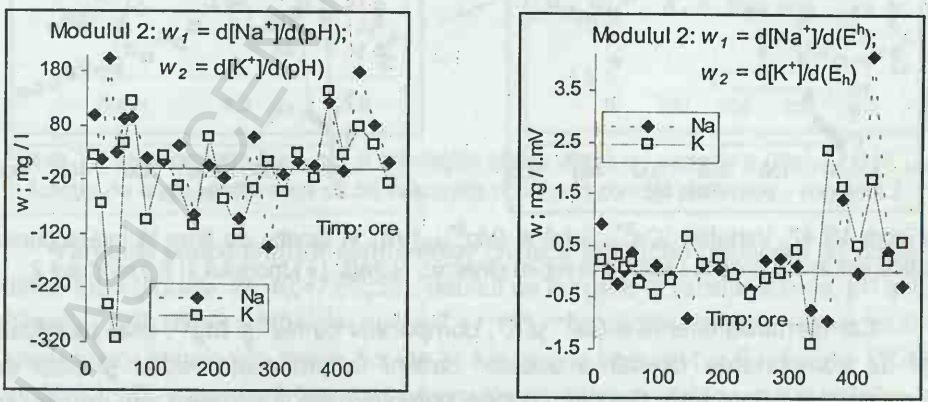


Figura VII.46. Dependenţele vitezelor de variaţie ale $[Na^+_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ în raport cu pH-ul şi potenţialul redox, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul 2.

După valorile funcţiilor termodinamice de formare (*tabelele VII.9;10*), Ca-clinoptilolitul are o probabilitate de formare puţin mai mare decât K-; Na-clinoptilolitul. Restricţiile impuse domeniilor de variaţie a rapoartelor Si/(si+Al) şi (Na+K)/(Ca+Mg) de cinetica cristalizării zeoliţilor, în funcţie de locaţia acestor procese (*v. subcapitolul VII.4*), limitează însă dezvoltarea Ca-clinoptilolitului. Proiecţia datelor experimentale proprii în diagramele din *figurile VII.64;69;70;71*, indică faptul că formarea Ca-clinoptilolitului este caracteristică etapelor finale ale alterării sticlei riolitice în condiţii statice – modulul de lucru 2, speciaţia aluminiului şi silicei în soluţie având un rol esenţial în termodinamica şi cinetica procesului de cristalizare.

Tabelul VII.10. Proprietăţile termodinamice ale zeoliţilor din grupa clinoptilolit-heulandit la 25°C (*S.Yang, 2001*).

Zeolit	ΔH°_f; Kj/mol(1)	S°_f; J / mol.K		ΔG°_f; Kj / mol	
		(1)	(2)	(1)	(3)
Ca-Clp	-1153,78 ± 1,07	82,16 ± 1,50	79,80 ± 6,70	-1064,95 ± 1,16	-1064,30 ± 1,70
Clp	-1117,57 ± 0,95	76,41 ± 1,50	-	-1034,01 ± 1,05	-
Na-Clp	-1130,05 ± 1,00	80,46 ± 1,50	81,90 ± 6,50	-1044,19 ± 1,10	-1044,70 ± 1,70
NaK-Clp	-1109,49 ± 1,04	75,91 ± 1,50	-	-1027,26 ± 1,13	-
K-Clp	-1094,21 ± 1,12	72,47 ± 1,50	82,10 ± 6,80	-1014,89 ± 1,21	-1017,80 ± 1,70

(1) Din date calorimetrice. (2) Derivate din date experimentale (calorimetrice). (3) Din măsurători de solubilitate: *L.Benning et al., 2000* – pentru Ca-Clp; *Wilkin şi Barnes, 1998* – pentru Na-Clp şi K-Clp.

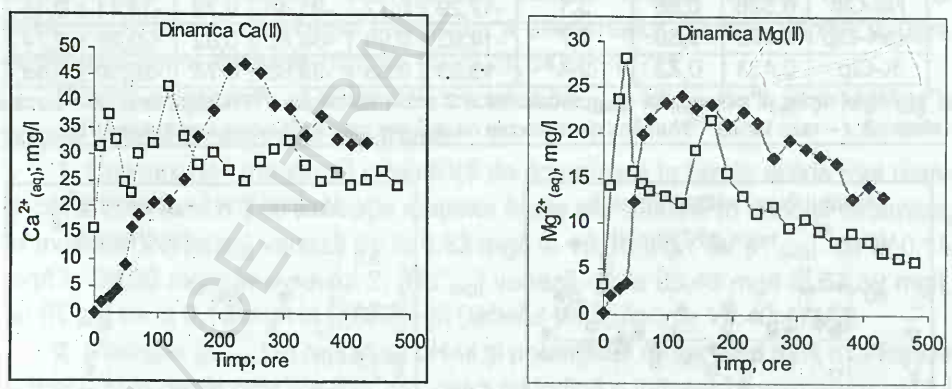


Figura VII.47. Variaţiile $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ (**a**) şi $[Mg^{2+}_{(aq)}]$ (**b**) în funcţie de timp la interacţiunea sticlă vulcanică riolitică / soluţie în regim dinamic. Notaţii: (♦) modulul 1; (□) modulul 2.

Comportarea diferită a Ca^{2+} şi K^+, comparativ cu Na^+ şi Mg^{2+}, este justificată şi de comportarea diferită a acestor cationi în procesele redox şi cele de complexare la interfaţă. Cei patru cationi complexează la interfaţă prin mecanism electrostatic şi formează, în mod normal, complecşi de tip „outher-sphere". Gradul de solvatare mai mare al Ca^{2+} şi K^+ determină însă o evoluţie mai lentă a

proceselor şi chiar manifestarea unor impedimente sterice care limitează accesibilitatea acestor cationi la centrii reactivi superficiali. Ca urmare, este foarte posibil ca levigarea acestor cationi din fazele solide să fie legată de cuplajul realizat între procesele redox şi cele acido-bazice, ceea ce ar putea explica într-o anumită măsură tendinţa de evoluţie a procesului global de dizolvare, în raport cu aceşti cationi, prin mecanism incongruent:

$$[Fe^{2+}, \frac{1}{2}Ca^{2+}] + 3.H^{+} \rightarrow [3H^{+}] + Fe^{3+} + \frac{1}{2}Ca^{2+} \qquad \text{(VII.49)}$$

$$[Fe^{2+}, K^{+}] + 3H^{+} \rightarrow [H^{+}] + K^{+} + Fe^{3+} \qquad \text{(VII.50-a)}$$

$$[Fe^{2+}, K^{+}] + Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow [Fe^{3+}] + K^{+} + Fe^{2+}_{(aq)} \qquad \text{(VII.50-b)}$$

Aici trebuie să se ţină cont de faptul că şi în condiţiile unei evoluţii independente a proceselor acido-bazice (care implică Ca^{2+} şi K^{+}) şi a proceselor redox (în care aceşti cationi nu intevin), se poate crea o imagine aparentă de evoluţie a procesului global de dizolvare prin mecanism incongruent. Problema este însă discutabilă şi impune o analiză riguroasă a etapelor determinante de viteză şi a naturii speciei chimice cu rol limitativ asupra dinamicii globale.

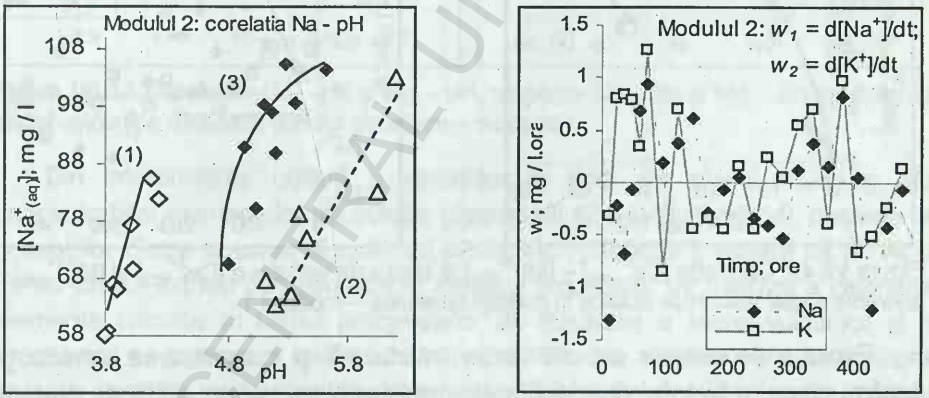


Figura VII.48. Corelaţia Na – pH şi corelaţiile dintre viteza de variaţie a $[Na^{+}_{(aq)}]$ şi $[K^{+}_{(aq)}]$ în funcţie de timp, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul 2.

Variaţiile concentraţiilor elementelor chimice în funcţie de timpul de contact dintre faze (*figurile VII.40;47;52;59*), debitul de curgere al fazelor lichide, pH şi E_h (*figurile VII.32;39; tabelele VII.6;7;11;12*), corelaţiile dintre conţinuturile elementelor chimice în fazele lichide în funcţie de timp, pH şi E_h (*figurile VII.43; 44;50;53;55*), sugerează faptul că procesele de migrare a elementelor chimice în procesele de zeolitizare nu pot fi tratate doar ca simple procese de extracţie, precipitare sau difuzie, care interferă mai mult sau mai puţin. Bilanţul geochimic

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru elementele chimice studiate şi studiile privind distribuţia inter- şi intrafazică a acestor elemente chimice evidenţiază tendinţe diferite în funcţie de chimismul elementelor şi stadiul de alterare a sticlei vulcanice (*D.Bulgariu et al., 2004*).

În condiţii dinamice – modulul 1, dominantă în raport cu procesul global de alterare este tendinţa de levigare a majorităţii elementelor chimice, evidenţiindu-se o dependenţă intrinsecă între conţinuturile formelor mobile ale elementelor din fazele solide şi cantităţile din aceste elemente extrase în fazele lichide. În modulul 2, comportarea elementelor chimice are un caracter specific, fără a se putea delimita o caracteristică generală a acestora (*figurile VII.40–42;47;48;52; 59; tabelele VII.8;11;12*). Pentru elementele alcaline, alcalino-pământoase, fier şi parţial pentru aluminiu, în stadiile premergătoare stării staţionare, dominantă este tendinţa de levigare din faza solidă, în timp ce pentru Si, Ni, Co, Cr şi Mn este evidenţiată o anumită tendinţă de retrogradare a proceselor de levigare.

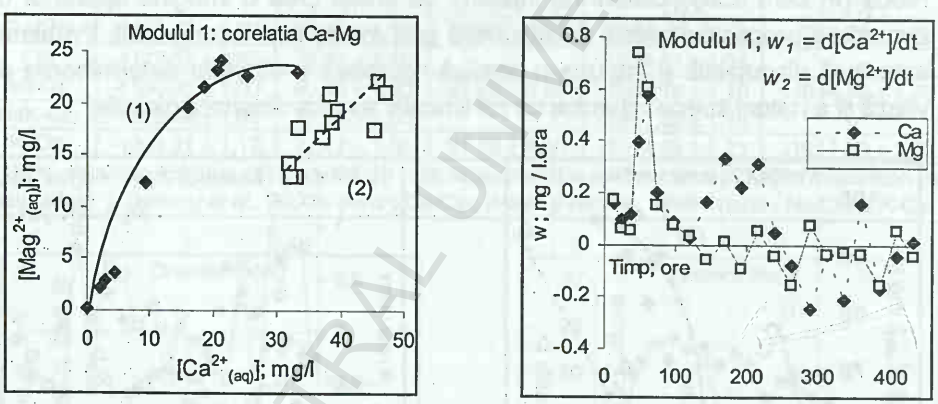


Figura VII.49. Corelaţia $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ – $[Mg^{2+}_{(aq)}]$ şi viteza de variaţie a $[Ca^{2+}_{(aq)}]$ şi $[Mg^{2+}_{(aq)}]$, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul 1.

Evoluţia proceselor de distribuţie interfazică şi cuantificarea contribuţiei fiecărei etape la bilanţul de masă a elementelor chimice sunt dificil de precizat, deoarece, odată cu formarea noilor faze minerale, distribuţia interfazică nu se mai realizează prin procese de echilibru în sensul tradiţional al noţiunii. În opinia noastră, „reversibilitatea" se realizează printr-un mecanism ciclic, iar „stările cu restricţii", prin care evoluează sistemul sticlă vulcanică riolitică / soluţie, constituie probabil „puncte de bifurcaţie ale căilor de reacţie", ceea ce dă posibilitatea sistemului să evolueze selectiv în raport cu fluctuaţiile condiţiilor fizico-chimice.

Variaţiile concentraţiilor elementelor din soluţie, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice, indică o succesiune de procese de acumulare şi levigare, concordante cu fluctuaţiile pH-lui şi E_h-lui din sistem. Însă aceste variaţii

nu pot fi totdeauna redate explicit prin corelaţii directe sau relaţii cantitative. Rolul pH-lui şi E_h-lui în procesele de zeolitizare trebuie interpretat cu mai multă prudenţă, dat fiind: (1) incertitudinile legate de determinarea acestora în sistemele heterogene solid / soluţie; (2) corelaţiile insuficient cunoscute între valorile acestor parametri la interfaţa solid / soluţie şi valorile determinate în masa soluţiei; (3) limitările impuse de modelele utilizate la interpretarea proceselor care pot modifica bilanţul ionilor de hidrogen în sistemele heterogene solid / soluţie.

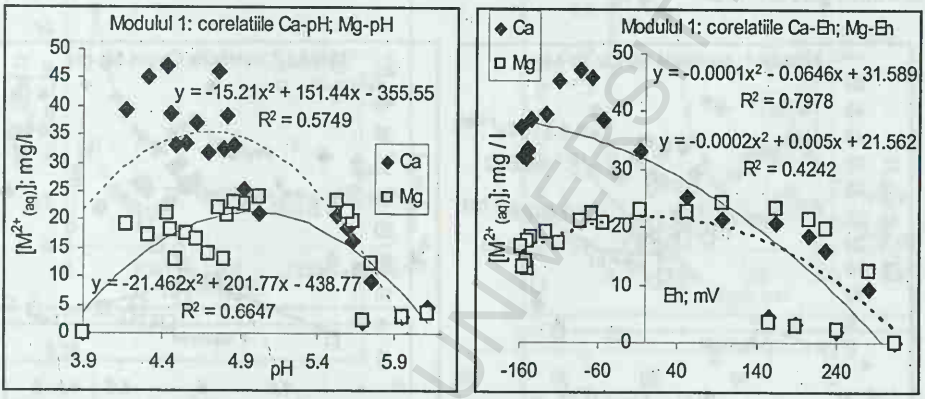


Figura VII.50. Corelaţiile Ca – pH şi Mg – pH, respectiv Ca – Eh şi Mg – Eh la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul 1.

Din interpretarea unitară a variaţiilor în timp ale pH-lui, E_h-lui şi ale concentraţiilor elementelor din soluţie (*figurile VII.42-44;46;50;53;54*), respectiv a corelaţiilor dintre acestea (*figurile VII.42;45;49;51;53;56;58*), rezultă că Si, Al şi Fe au un rol extrem de important în cinetica proceselor de migrare a celorlalte elemente chimice în timpul proceselelor de dizolvare a sticlei vulcanice şi a proceselor de formare a noilor faze minerale. Studiile cinetice efectuate asupra etapelor rapide a proceselor de migrare ale Si, Al şi Fe au indicat pentru ordinul de reacţie al proceselor globale valori cuprinse între 1,27÷2,15. În interpretările formulate de noi, mecanismul general al acestor procese ar corespunde suprapunerii unor reacţii de ordinul I sau de ordinul II, cu procese de difuzie. Gradul de suprapunere a acestor reacţii şi influenţele lor asupra mecanismelor proceselor rapide sunt direct influenţate de fluctuaţiile pH-lui, E_h-lui, forţei ionice etc. (*D.Bulgariu et al., 1999; D.Bulgariu, 2002*). Dintre comentariile care se pot face pe marginea acestor rezultate, două observaţii par a fi importante:

1. Etapele elementare ale proceselor rapide (iniţiale) de alterare a sticlelor vulcanice, prin cinetica lor extrem de sensibilă la fluctuaţiile factorilor fizico-

chimici, constituie probabil etapele cheie în formarea unui anumit timp de parageneză zeolitică, iar prin regimul competitiv de desfăşurare aceste etape imprimă proceselor de zeolitizare şi transzeolitizare o selectivitate deosebită.

2. Influenţele directe manifestate de Fe şi Al asupra reacţiilor de polimerizare şi copolimerizare ale acidului silicic în soluţie (*D.Bulgariu şi L. Dragomir, 2000; 2001*) constituie probabil un factor de reglare şi control a proceselor de formare (cristalizare) a zeoliţilor din soluţii, determinând în mare măsură tipul de zeolit şi forma sub care acesta poate să apară într-un anumit context geochimic.

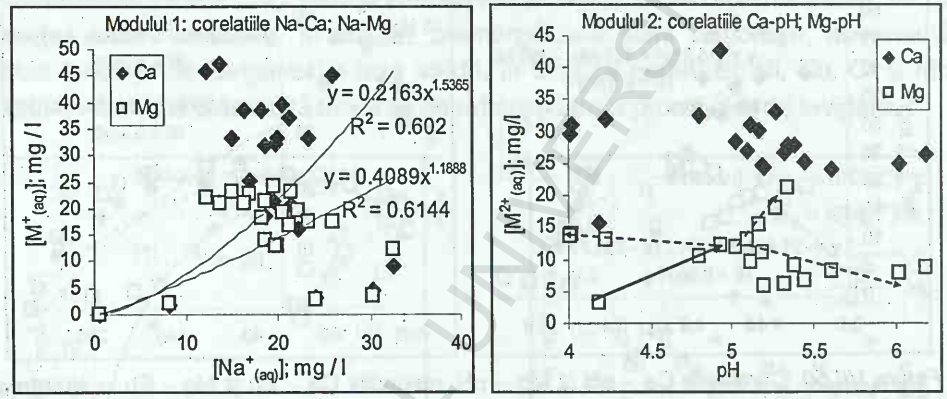


Figura VII.51. Corelaţiile Na – Ca şi Na – Mg (modulul 1), respectiv corelaţiile Ca – pH şi Mg – pH (modulul 2), la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice. Dependenţa Ca – pH sugerează faptul că în dinamica acestui element intervine o stare cu restricţie din care procesul poate evolua pe mai multe „canale de reacţie" în funcţie de variaţiile pH-lui şi probabil ale altor parametrii fizico-chimici operaţionali.

În linii generale, influenţa fierului asupra mobilităţii elementelor în procesele de zeolitizare se poate manifesta prin:

1. Atenuarea sau inhibarea levigării, datorită: (**a**) formării pe suprafaţa granulelor de sticlă vulcanică a unor pelicule aderente de oxizi şi / oxi-hidroxizi de fier; (**b**) complexarea la interfaţa mineral / soluţie a unor specii chimice cu rol de ligand (Cl^-; HO^-; molecule organice; HPO_4^{3-} etc.; anionul fosfat prezent chiar în concentraţii de 10^{-4}-10^{-7} moli/l manifestă un efect inhibitor extrem de puternic asupra proceselor de interfaţă); (**c**) coprecipitarea la interfaţă a unor cationi.

2. Iniţierea şi catalizarea proceselor de levigare, a proceselor redox sau de hidroliză la interfaţă.

3. Formarea de faze coloidale şi coprecipitarea / adsorbţia diferitelor specii chimice din soluţii.

Interpretarea mobilităţii relative a elementelor chimice în procesul de zeolitizare a sticlelor vulcanice trebuie să ia în considerare următoarele aspecte: (1) gradul de suprapunere şi de intercondiţionare dintre procesele de levigare din fazele solide şi procesele de la interfaţa sticlă vulcanică / soluţie; (2) dinamica proceselor de speciaţie chimică a elementelor în raport cu limitele de variaţie în timp a parametrilor operaţionali; (3) diferenţierea pe criterii termodinamice şi cinetice a mobilităţii aparente de mobilitatea reală a elementelor.

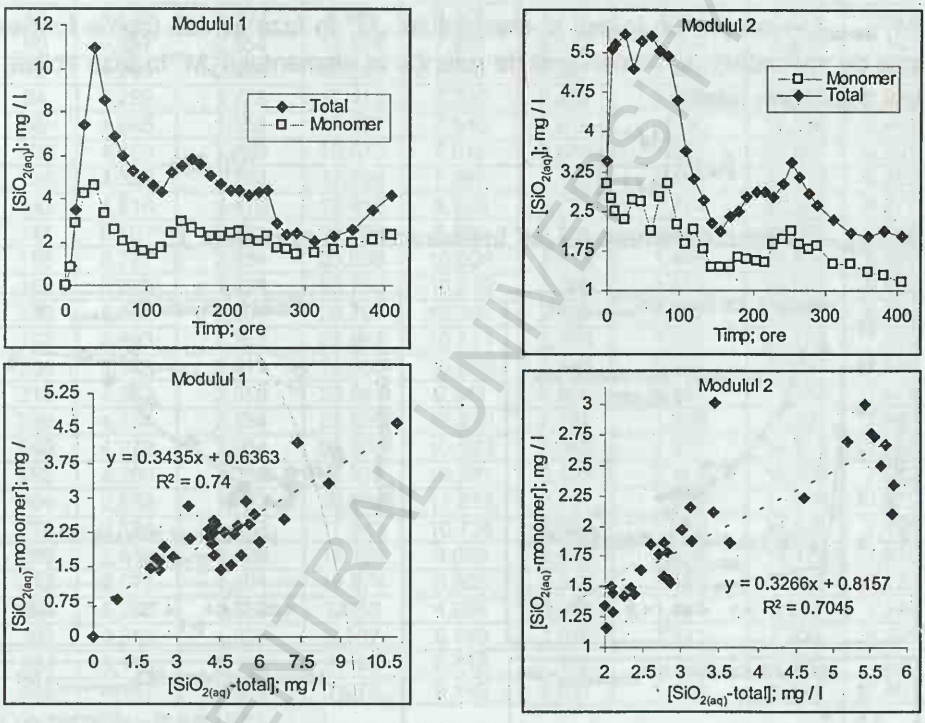


Figura VII.52. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de timp la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice şi corelaţia dintre $SiO_{2(aq)}$ monomer şi silicea totală dizolvată.

Coroborarea rezultatelor experimentale proprii şi a celor existente în literatură a permis realizarea unei delimitări conceptuale între mobilitatea aparentă şi mobilitatea reală a elementelor în procesele supergene. *„Mobilitatea aparentă"* ar corespunde semnificaţiei uzuale a noţiunii de mobilitate geochimică. *Mobilitatea reală* a unui element chimic a fost definită prin relaţia:

$$K_{r,M} = \left(\frac{\left[M^{n+}_{(aq-sp)} \right]_t}{\left[M^{n+}_{(s)} \right]_t} \right) \cdot \left[\frac{(\alpha_M - 1)}{(\beta_M - 1)} \right] \qquad \text{(VII.51)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care: $K_{r,M}$ – coeficient real de migrare a elementului „M"; $[M^{n+}_{(aq-sp)}]_t$ – suma concentraţiilor speciilor derivate de la elementul „M" în faza lichidă la momentul „t"; $[M^{n+}_{(s)}]_t$ – conţinutul elementului „M" în faza solidă la momentul „t"; α_{Mj} – coeficient de retenţie a elementului „M", sub formele de speciaţie „j", în faza lichidă; a fost definit prin relaţia:

$$\alpha_{Mj} = \frac{\left[M^{n+}_{(aq-sp)}\right]_o}{\left[M^{n+}_{(aq-sp)}\right]_t} \qquad \text{(VII.52)}$$

$[M^{n+}_{(aq-sp)}]_o$ – conţinutul „iniţial" al elementului „M" în faza lichidă (suma formelor sale de speciaţie); β_M – coeficient de retenţie al elementului „M" în faza solidă; a fost definit prin relaţia:

$$\beta_M = \frac{\left[M^{n+}_{(s)}\right]_o}{\left[M^{n+}_{(s)}\right]_t} \qquad \text{(VII.53)}$$

$[M^{n+}_{(s)}]_o$ – conţinutul elementului „M" în faza solidă la momentul „t".

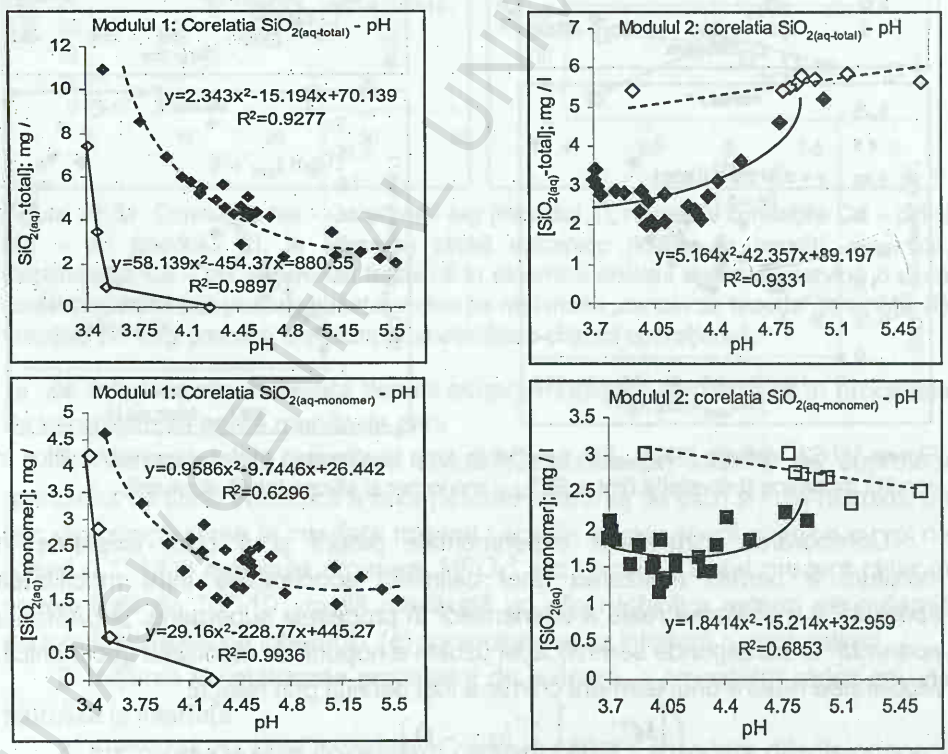


Figura VII.53. Corelaţiile dintre silicea dizolvată şi pH la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul VII.11. Rezultatele experimentale obţinute la studiul interacţiunii sticlă vulcanică riolitică / soluţie apoasă.

Timp, ore	Soluţie A (modulul de lucru „1")				Soluţie B (modulul de lucru „2")			
	SiO_2-total	SiO_2-monomer	$Al^{3+}_{(aq)}$	$Fe^{3+}_{(aq)}$	SiO_2-total	SiO_2-monomer	$Al^{3+}_{(aq)}$	$Fe^{3+}_{(aq)}$
0	0	0	0	0	5,438	3,015	1,965	1,026
6	0,884	0,808	0,797	1,063	5,576	2,736	2,013	1,028
12	3,444	2,835	1,685	3,604	5,653	2,494	2,261	1,041
24	7,421	4,198	2,887	5,744	5,834	2,336	2,650	1,066
36	10,972	4,611	5,617	6,607	5,195	2,697	3,488	1,090
48	8,525	3,302	8,915	6,908	5,717	2,667	4,319	1,112
60	6,887	2,554	12,634	7,207	5,812	2,104	5,685	1,147
72	5,990	2,055	16,292	7,510	5,527	2,768	7,127	1,244
84	5,299	1,773	17,415	7,790	5,432	3,006	11,592	2,259
96	4,965	1,558	17,977	7,840	4,615	2,230	12,986	3,465
108	4,603	1,460	18,510	7,615	3,634	1,862	19,901	4,701
120	4,335	1,754	17,708	7,697	3,120	2,153	15,319	5,752
132	5,216	2,410	18,915	8,260	2,723	1,774	29,268	6,277
144	5,407	2,921	21,106	8,700	2,261	1,428	28,662	6,493
156	5,797	2,634	23,505	10,024	2,115	1,445	26,605	6,660
168	5,615	2,429	25,280	10,210	2,390	1,441	24,053	6,927
180	5,062	2,237	25,797	10,301	2,481	1,632	22,953	6,780
192	4,693	2,252	25,067	10,511	2,770	1,583	20,284	7,310
204	4,378	2,417	24,600	10,028	2,848	1,556	19,697	7,528
216	4,352	2,513	23,944	9,642	2,865	1,531	17,156	7,676
228	4,184	2,134	23,685	10,210	2,771	1,859	15,261	7,839
240	4,272	2,004	23,556	10,570	3,009	1,971	14,819	7,855
252	4,350	2,262	22,471	10,681	3,423	2,114	12,790	7,912
264	2,882	1,737	20,286	11,613	3,151	1,879	11,976	7,972
276	2,534	1,623	17,943	10,726	2,826	1,782	11,545	7,415
288	2,410	1,428	15,168	9,063	2,609	1,848	11,174	7,016
312	2,073	1,491	10,674	5,005	2,349	1,485	11,843	7,232
336	2,290	1,688	8,988	4,066	2,096	1,498	9,302	7,248
360	2,559	1,926	8,207	5,180	2,010	1,341	7,831	7,368
384	3,456	2,109	7,303	7,712	2,105	1,288	9,500	7,330
408	4,147	2,322	7,275	9,165	2,021	1,160	8,424	7,461

Concentraţiile – în mg / litru.

Semnificaţiile fizice ale mărimilor definite prin relaţiile VII.51–53 se stabilesc în raport cu caratеristicile sistemului geochimic în care se realizează migrarea (*D.Bulgariu et al., 2002; 2004*). Relaţiile propuse pentru evaluarea mobilităţii reale a unui element chimic în procesele de zeolitizare în condiţii diagenetice şi supergene par să răspundă mai bine cerinţelor de ordin practic, deoarece în conţinutul lor sunt incluse contribuţiile mai multor factori. În accepţiunea noastră, noţiunea de mobilitate geochimică trebuie privită în sens dinamic, reliefând caracteristicile procesului de migrare a unui element chimic, sub anumite forme de speciaţie, într-un context geochimic dat şi într-un interval de timp determinat.

Tabelul VII.12. Rezultatele experimentale obţinute la studiul interacţiunii sticlă vulcanică riolitică/ soluţie apoasă (concentraţiile – în mg / l; * în µg / l).

Timp, ore	Soluţie A (modulul de lucru „1")				Soluţie B (modulul de lucru „2")			
	$Cd^{2+}_{(aq)}$*	$Pb^{2+}_{(aq)}$*	$Mn^{2+}_{(aq)}$	$Cr^{2+}_{(aq)}$	$Cd^{2+}_{(aq)}$*	$Pb^{2+}_{(aq)}$*	$Mn^{2+}_{(aq)}$	$Cr^{2+}_{(aq)}$
0	0	0	-	-	8,82	6,11	0,04	8,85
12	2,21	0,98	5,11	1,92	4,27	3,00	3,21	2,34
24	4,63	1,76	6,40	1,57	1,89	0,91	2,03	0,35
36	5,26	2,09	6,74	1,20	0.98	0,97	4,03	0,09
48	5,64	2,32	4,67	0,86	2,08	1,03	2,84	0,57
60	4,95	2,20	2,81	0,93	9,39	1,15	2,45	0,45
72	7,39	1,96	2,19	0,68	13,77	1,22	3,37	0,41
96	6,81	2,23	1,78	0,61	15,07	1,68	2,28	0,29
120	8,67	1,71	1,72	0,27	13,92	2,99	1,79	0,13
144	13,35	2,32	1,20	0,38	11,14	3,11	1,85	0,09
168	15,16	3,90	1,59	0,23	8,34	3,18	1,18	0,54
192	12,38	5,14	1,17	0,18	7,54	3,30	1,09	2,70
216	10,92	5,58	1,13	0,16	8,35	3,31	0,98	5,40
240	8,36	5,67	1,39	0,09	9,98	3,40	0,92	6,82
264	7,43	5,61	1,31	0,05	10,21	3,44	0,74	7,02
288	5,57	5,38	1,12	0,18	9,60	3,54	0,37	6,77
312	5,30	5,04	1,17	0,11	8,98	3,55	0,80	5,40
336	4,71	4,31	1,02	0,07	9,59	3,60	0,48	5,76
360	3,67	4,67	0,95	0,06	8,71	3,56	0,33	6,80
384	2,82	4,55	0,80	0,12	9,13	3,42	0,54	7,05
408	2,78	4,43	0,68	0,09	8,66	3,29	0,47	7,20
432	3,13	4,28	0,61	0,07	8,35	3,24	0,25	6,93
456	2,36	4,05	-	-	8,32	3,18	0,20	7,54
480	1,61	4,15	-	-	8,28	3,17	0,13	7,30

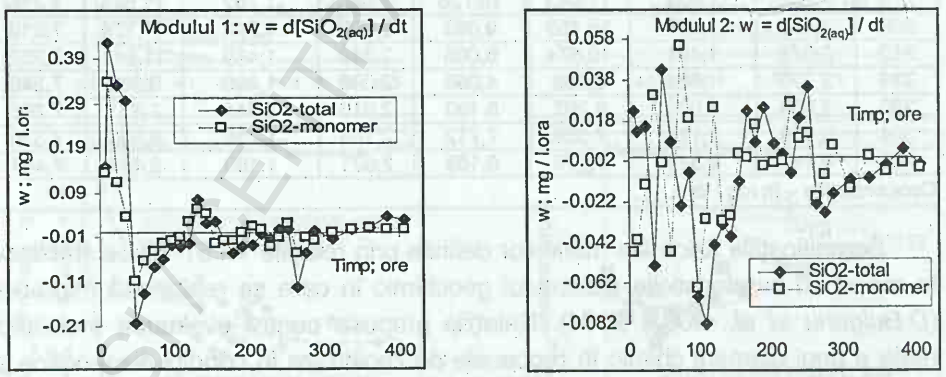


Figura VII.54. Viteza de variaţie a silicei dizolvate în timp la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice.

În procesele de alterare diagenetică şi supergenă a silicaţilor şi aluminosilicaţilor, silicea joacă un rol special, în sensul că aceasta poate să intervină, prin una dintre formele ei polimorfe sau de speciaţie, ca reactant primar

sau ca produs secundar al alterării (*E.Yatsu, 1988; P.M.Dove, 1995*). Pe de altă parte, procesele de depunere / mobilizare a silicei interferă totdeauna celelalte procese în alterarea tufurilor vulcanice. În *figura VII.26* a fost prezentată o schemă simplificată referitoare la „poziţia" silicei în procesele de alterare a tufurilor vulcanice şi în procesele de formare a paragenezelor zeolitice. Diferite aspecte de ordin termodinamic, cinetic şi geochimic referitoare la dinamica silicei (solubilizare, transport, depunere) în condiţii diagenetice şi supergene au fost abordate de noi în câteva studii anterioare şi vor fi prezentate în sinteză în *capitolul IX* (*volumul II*). Una dintre concluziile importante care a rezultat din aceste studii este că aceste procese (de solubilizate, transport şi depunere a silicei) sunt guvernate de legile fizico-chimice care controlează dinamica globală a sistemului $SiO_{2(s)} \leftrightarrows SiO_{2(aq)}$. Corelarea rezultatelor studiilor realizate asupra proceselor $SiO_{2(rocă\ parentală)} \leftrightarrows SiO_{2(soluţie)} \leftrightarrows SiO_{2(neoformaţie)}$ cu rezultatele studiilor petrografice şi mineralogice au permis evidenţierea unor aspecte noi referitoare la dinamica procesului de speciaţie a silicei în condiţii diagenetice şi supergene şi a implicaţiilor sale geochimice în procesele de zeolitizare (*D.Bulgariu, 2002*).

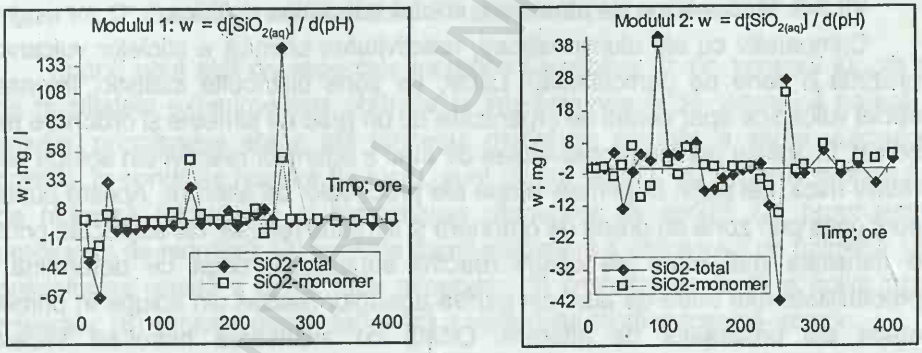


Figura VII.55. Dependenţele vitezelor de variaţie ale $[SiO_{2(aq)}]$ în raport cu pH-ul la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice.

Rezultatele obţinute prin studiul experimental al dinamicii silicei în condiţiile alterării sticlei vulcanice rioiitice indică faptul că, cel mai probabil, evoluţia silicei în procesele de zeolitizare se realizează după un mecanism mixt, rezultat prin interferenţa a două mecanisme: (1) tranziţie prin faze coloidale; (2) tranziţie prin formele oligomere ale acidului silicic (grad de polimerizare n = 1÷3). Forma sub care se va depune silicea în faza solidă, respectiv forma de levigare a acesteia în soluţii, va depinde de mecanismul de evoluţie impus sistemelui $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$-H_2O de condiţiile de mediu. Evoluţia sistemelor $SiO_{2(s)}$-$SiO_{2(aq)}$ prin faze coloidale conduce la depunerea silicei amorfe şi a opalului, iar evoluţia prin fazele

oligomere ale acidului silicic conduce la depunerea silicei sub formă de calcedonie (*D.Bulgariu 2002; O.G.Iancu şi D.Bulgariu, 2004*). Diagramele ternare de corelaţie dintre silicea monomeră, silicea dimeră şi silcea depusă din soluţii (*figurile VII.56; 58*) probează această ipoteză.

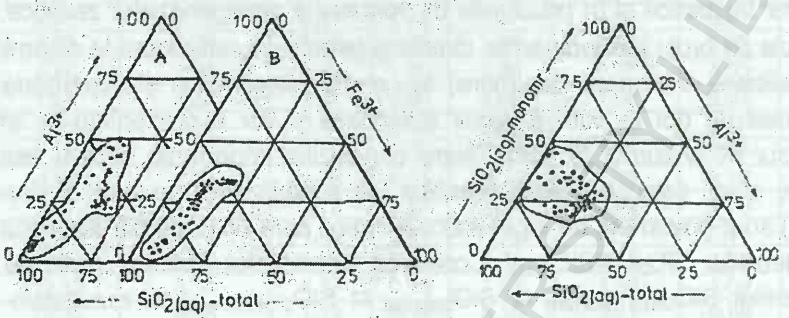


Figura VII.56. Corelaţiile $[Al^{3+}_{(aq)}]$ – $[Fe^{3+}_{(aq)}]$ – silice totală dizolvată şi corelaţia $SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$ – $SiO_{2(aq\text{-}totală)}$ – $[Al^{3+}_{(aq)}]$, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul 1.

VII.5-9. Mecanisme de alterare a sticlei vulcanice riolitice

Comparativ cu alţi aluminosilicaţi, reactivitatea chimică a sticlelor vulcanice prezintă o serie de particularităţi. Local, pe zone distribuite statistic, în masa sticlei vulcanice apar centrii de organizare cu un grad de simetrie şi ordonare mai ridicat. În aceste puncte probabilitatea de atac a agenţilor reactivi din soluţie este relativ mică, cel puţin în primele etape ale proceselor de alterare. Aceste puncte sunt unite prin zone cu grade de ordonare şi simetrie reduse, caracterizate printr-o densitate mai mare de centrii reactivi superficiali, ceea ce determină o probabilitate mai mare de atac din partea agenţilor reactivi din soluţie în primele etape ale proceselor de alterare. Odată cu avansarea hidrolizei sticlelor vulcanice, scindarea legăturilor Si-O-Si şi / sau Si-O-Al, respectiv levigarea componentelor chimice din fazele solide, urmează ca locaţie aceste zone reactive din structura sticlelor vulcanice. Ca urmare, în timpul alterării, granulele de sticlă vulcanică se vor coroda neuniform, ceea ce determină mărirea gradului de dispersie, noile unităţi cinetice având ca centrii zonele cu grad de ordonare mai ridicat din structura sticlei. Una dintre consecinţele observate experimental constă în formarea agregatelor de granule care imprimă proceselor de alterare (în special zeolitizării) o evoluţie distinctă.

Simultan cu atacul hidrolitic, pe fisurile preexistente sau nou formate în masa granulelor de sticlă vulcanică, sunt iniţiate o sumă de procese la interfaţă care facilitează fixarea specilor ionice din soluţie pe suprafaţa granulelor de sticlă vulcanică. Aceste procese determină şi o lărgire a fisurilor din masa granulelor,

favorizând astfel atacurile chimice ulterioare (*figura VII.38*) şi evoluţia proceselor de formare a noilor faze minerale după un mecanism diferit de cele care se realizează prin cristalizare din soluţie.

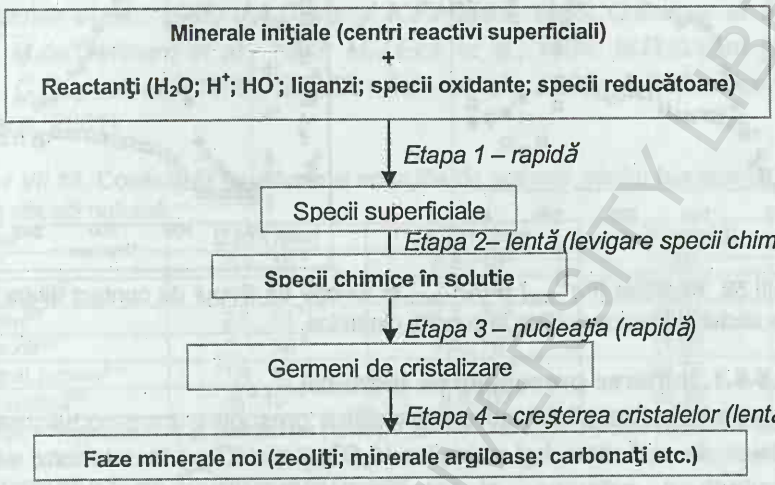


Figura VII.57. Etapele generale de alterare a sticlei vulcanice riolitice.

Ţinând cont atât de aspectele teoretice (*capitolele III; IV, volumul II*), cât şi de rezultatele experimentale obţinute la interacţiunea sticlă vulcanică riolitică / soluţie, principalele etape ale procesul global de alterare a sticlei vulcanice riolitice, în condiţiile noastre de lucru, sunt (*figura VII.57*): (**1**) iniţierea procesului de hidroliză (hidratarea şi hidroxilarea granulelor de sticlă); (**2**) propagarea procesului de hidroliză; (**3**) evoluţia quasi-staţionară a procesului de hidroliză; (**4**) precipitarea rapidă a noilor faze minerale; (**5**) cristalizarea lentă a noilor faze minerale; (**6**) evoluţia quasi-staţionară a sistemului sticlă vulcanică–soluţie.

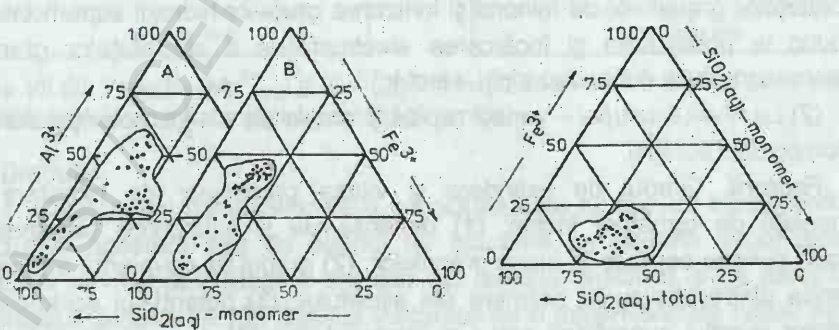


Figura VII.58. Corelaţiile $[Al^{3+}_{(aq)}]$–$[Fe^{3+}_{(aq)}]$–silice totală dizolvată şi corelaţia $SiO_{2(aq-monomer)}$–$SiO_{2(aq-totală)}$–$[Al^{3+}_{(aq)}]$, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice – modulul 2.

BCU "LUCIAN BLAGA" CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

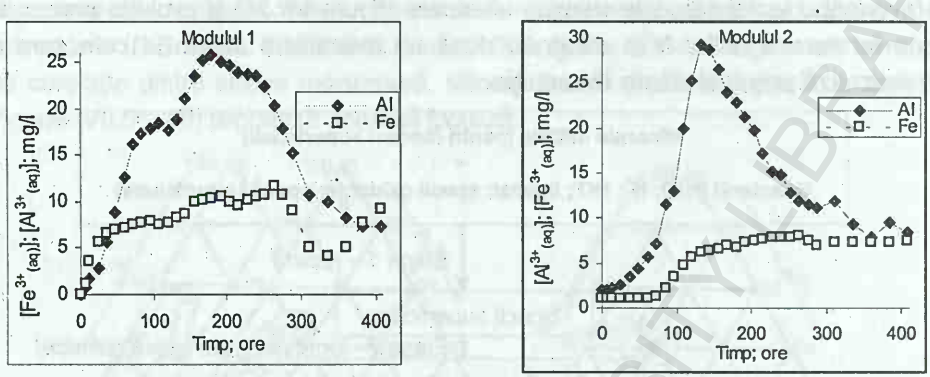


Figura VII.59. Variaţiile $[Fe^{3+}_{(aq)}]$ şi $[Al^{3+}_{(aq)}]$ în funcţie de timpul de contact dintre faze, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice.

VII.5-9.1. Iniţierea procesului de hidroliză

Iniţierea hidrolizei sticlei vulcanice riolitice presupune transportul „reactiv" al moleculelor de apă sau / şi a ionilor $H_3O^+_{(aq)}$ şi $HO^-_{(aq)}$ în interiorul structurii aluminosilicatului, hidratarea şi hidroxilarea granulelor de sticlă vulcanică, acompaniate de procese de levigare moderate, uneori aparente.

Procese: (**a**) difuzie „simplă" prin sistemele capilare, sistemele de fracturi şi defectele de reţea; (**b**) difuzie „aparentă" prin mecanism ionic sau iono-electronic; (**c**) adsorbţie şi / sau complexare la interfaţa mineral / soluţie; (**d**) disocierea moleculelor de apă adsorbite la interfaţă.

Efecte:

(**1**) *La nivelul structurii sticlei vulcanice*: (**a**) relaxarea structurilor aluminosilicatice polimerice; (**b**) scindarea unor legături Si-O-Si şi Si-O-Al din zonele de fractură sau din zonele „reactive"; (**c**) schimb ionic; (**d**) hidroxilarea suprafeţelor granulelor de mineral şi ionizarea grupelor hidroxil superficiale care conduc la polarizarea şi încărcarea electrostatică a suprafaţelor granulelor (formarea stratului dublu sau triplu electric).

(**2**) *La nivelul soluţiei* – variaţii rapide şi ample ale pH-lui, potenţialului redox şi compoziţiei soluţiei.

Factorii. Gradul de extindere şi viteza proceselor de hidratare sunt controlate de următorii factori: (**1**) dimensiunile şi extinderea sistemelor de fracturi şi / sau capilare în masa granulelor; (**2**) gradul de covalenţă a legăturilor chimice dintre structurile polimere ale silicatului; (**3**) potenţialul acido-bazic al centrilor reactivi superficiali sau / şi intracristalini; (**4**) energia de hidratare a speciilor chimice fixate de structurile polimere prin legături chimice cu un grad relativ ridicat de ionicitate; (**5**) suprafaţa specifică şi tensiunea superficială a fazei

solide; (6) transmisivitatea reţelei aluminosilicatice faţă de moleculele de apă sau / şi faţă de ionii proveniţi din disocierea acestora ($H_3O^+_{(aq)}$ si $HO^-_{(aq)}$) (*R.A.Berner, 1981; D.B.Hawkins, 1981; P.Aagard şi H.C.Helgeson, 1982; A.C.Lasaga, 1984; R.A.Berner et al., 1985; J.A.Davis şi K.F.Hayes, 1986; G.Berger et al., 1988; 1994; M.de'Gennaro et al., 1993; M.J.Eick et al., 1996; M.R.Ghiara şi C.Petti, 1996; C.Guy et al., 1999; G.E.Christidis et al., 1999; A.Stefansson şi S.R. Gislason, 2001*).

Tabelul VII.13. Coeficienţii de difuzie şi energiile de activare pentru transportul reactiv al apei în silicaţii naturali.

Mineral	D [cm^2/sec]	D_o [cm^2/sec]	E_a [Kcal/mol]	T [°C]
Apa[1]	$3,9 . 10^{-5}$	$5,6 . 10^{-2}$	4,60	45
Cuarţ-sticlă[2]	$4,2 . 10^{-13}$	$2,4 . 10^{-1}$	15,00	45
Analcim[3]	$2,0 . 10^{-13}$	$1,5 . 10^{-1}$	17,00	46
Heulandit[3]	$2,1 . 10^{-8}$	$7,6 . 10^{-1}$	11,00	45
Feldspat potasic[4]	$1,4 . 10^{-14}$	$1,1 . 10^{-2}$	25,72	31,5
Sticlă riolitică[4]	$6,7.10^{-10}$	$5,8.10^{-2}$	19,35	30

[1]Gheaţă; [2]*Wakabayschi şi Tamozowa* (1989); [3]*Barrer* (1979); [4]Din date experimentale proprii – relaţia de calcul utilizată: $D = D_o.exp(-E_a/RT)$, în aproximaţia legii lui Fick. D – coeficient de difuzie; E_a – energie de activare; T – temperatura de lucru.

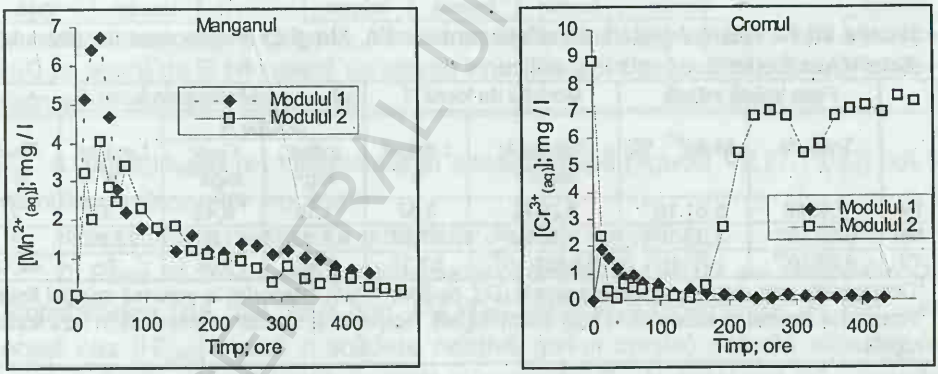


Figura VII.60. Variaţiile $[Mn^{2+}_{(aq)}]$ şi $[Cr^{3+}_{(aq)}]$ în funcţie de timpul de contact dintre faze, la alterarea sticlei vulcanice riolitice în condiţii dinamice.

Discuţii

1. Capacitatea mineralelor de a se hidrata este funcţie de transmisivitatea structurilor acestora faţă de agenţii de hidratare, proprietate dependentă la rândul ei de natura legăturilor chimice din reţelele cristaline şi de porozitatea mineralului (*tabelul VII.13*). Sticlele vulcanice au o transmisivitate relativ redusă faţă de apă, astfel că hidratarea acestora are o extindere nesemnificativă în interiorul structurii, cu excepţia cazurilor când procesele sincrone hidratării

determină o relaxare a structurii. Pentru cele mai multe cazuri de interes practic, energia de activare a proceselor de hidratare este de cca 5 Kcal/mol, cu mult mai mică decât energia de activare corespunzătoare hidrolizei complete a unei structuri aluminosilicatice (pentru care energia de activare este 8÷20 Kcal/mol) (*W.H.Casey şi B.Bunker, 1990*).

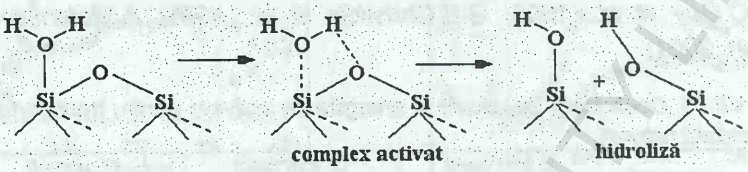


Figura VII.61. Mecanismul general de hidroliză a silicaţilor (*A.C.Lasaga, 1990*).

Datele experimentale au arătat că hidratarea este mai avansată de-a lungul fracturilor în masa granulelor de sticlă vulcanică, iar procesul este acompaniat în mod invariant de un intens schimb ionic. În consecinţă, hidratarea constituie stadiul de iniţiere a procesului de hidroliză, iar prin fenomenele pe care le generează, aceasta are un rol important în determinarea vitezei, mecanismelor şi direcţiilor de evoluţie a procesului global de hidroliză.

Tabelul VII.14. Bilanţul geochimic al elementelor Fe, Mn şi Cr în procesul de alterare a sticlei vulcanice riolitice în condiţii statice.

	Faza solidă iniţială		Modulul de lucru 1		Modulul de lucru 2			
					Soluţia A			
	Total, %	Mobil[1], %	Soluţia A; mg /l[2]	Levigat %[3]	Initial; mg/l	Final; mg/l[2]	Levigat, %[3]	Fixat, %[4]
Fe	2,6648	$5,51.10^{-2}$	8,0342	3,87	1,16	9,43	4,37	?
Mn	$6,50.10^{-2}$	$3,83.10^{-2}$	1,9200	37,87	$4,7.10^{-1}$	1,31	23,96	?
Cr	$6,20.10^{-3}$	72,15	$3,9788.10^{-1}$	82,37	8,85	3,94	?	44,18

[1]Determinare prin metoda digestiei parţiale (*D.L.Sparks, 1996*). [2]Raportat la volumul soluţiei finale. [3]Raporat la cantitatea existentă în faza solidă iniţială. [4]Raportat la cantitatea existentă în faza lichidă iniţială.

2. Conform datelor experimentale, în prima etapă a procesului de hidroliză a sticlei vulcanice riolitice nu se produc levigări semnificative ale componenţilor chimici din fazele solide, caracteristic pentru această etapă fiind variaţiile rapide şi relativ mari ale pH-lui, determinate de modificarea bilanţului protonului din soluţie, cu o contribuţie semnificativă a fazelor solide. Un rol esenţial în dinamica alterării sticlei vulcanice îl au fluctuaţile rapide ale pH-lui, E_h-lui şi gradienţilor de concentraţie la interfaţa sticlă vulcanică / soluţie. Formarea intermediarilor de reacţie şi speciilor superficiale determină o evoluţie selectivă şi într-o anumită măsură stereospecifică a procesului de dizolvare (*figura VII.61*). După datele

noastre, etapa de iniţiere a dizolvării sticlei vulcanice corespunde unui interval de timp de cca 24÷48 ore. Calculele bazate pe viteza de difuzie a moleculelor de apă în structurile aluminosilicatice (*tabelul VII.13*) indică pentru această etapă un timp de contact dintre faze < 12 ore.

Tabelul VII.15. Etapele principale ale mecanismelor de dizolvare pentru câteva minerale şi sticla vulcanică bazaltică în soluţii acide (*E.H.Oelkers, 2001*).

	Mineral sau solid							
Reacţii	Feldspat alcalin	Anortit	Muscovit	Caolinit	Enstatit	Wollastonit	Forsterit	Sticlă bazaltică
Schimb ionic M ⇔H	Etapa 1		Etapa 1					Etapa 1
Schimb ionic Ca⇔H		Etapa 1				Etapa 1		Etapa 2
Schimb ionic Mg⇔H					Etapa 1		Distr. mineral	Etapa 3
Schimb ionic Al⇔H	Etapa 2	Distr. mineral	Etapa 2	Etapa 1				Etapa 4
Scindare legături Si-O*	Distr. mineral		Distr. mineral	Distr. mineral	Distr. mineral	Distr. mineral		Distr. mineral

M – catoni monovalenţi (alcalini); *Scindarea legăturilor Si-O implică probabil adsorbţia H_2O pe atomii de Si prin reacţii de schimb ionic (*Dove şi Crerar, 1990*). Distr. Mineral – distrugerea integrală a mineralului.

3. Variaţiile de pH înregistrate în această etapă (*figurile VII.27;29;33*) pot fi atribuite următoarelor procese:

Hidroxilarea superficială a granulelor de sticlă vulcanică:

➲ Până la o valoare a pH-lui cuprinsă între 3,5÷6,00 se realizează cu probabilitatea cea mai mare prin: (**a**) atac electrofil a moleculelor de apă – în acest caz $[H^+_{(aq)}]$ indică o scădere relativă (pH-ul creşte) datorită eliberării în soluţie a ionilor HO^-; (**b**) atac electrofil al ionilor de H^+ – în acest caz $[H^+_{(aq)}]$ scade (pH-ul scade) datorită consumului de protoni în procesele de hidroxilare. În ambele cazuri suprafaţa granulelor de sticlă funcţionează ca acceptor de protoni. Variaţiile pH = f(timp) se abat de la o dependenţă liniară datorită atât interferenţelor produse de alte procese acido-bazice, cât şi restricţionărilor cinetice impuse de mecanismele de hidroxilare.

➲ La valori ale pH-lui > 6,00, hidroxilarea superficială a granulelor de sticlă se realizează cel mai probabil prin atac nucleofil al moleculelor de apă sau al ionilor HO^-. În ambele cazuri $[H^+_{(aq)}]$ creşte. Suprafaţa granulelor de sticlă funcţionează în acest caz ca donor de protoni.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ionizarea, complexarea sau / şi adsorbţiile realizate de grupele HO-superficiale. Considerate ca procese independente, ionizarea grupelor HO-superficiale decurge concordant cu aciditatea lor. În mod real, pentru sticlele vulcanice, grupele HO-superficiale Si-OH, Al-OH şi Fe-OH sunt distribuite statistic pe suprafaţa granulelor, astfel încât procesele de ionizare ale acestora se vor influenţa reciproc, fiind evidenţiate atât efecte de retrogradare a echilibrelor, cât şi efecte sinergetice.

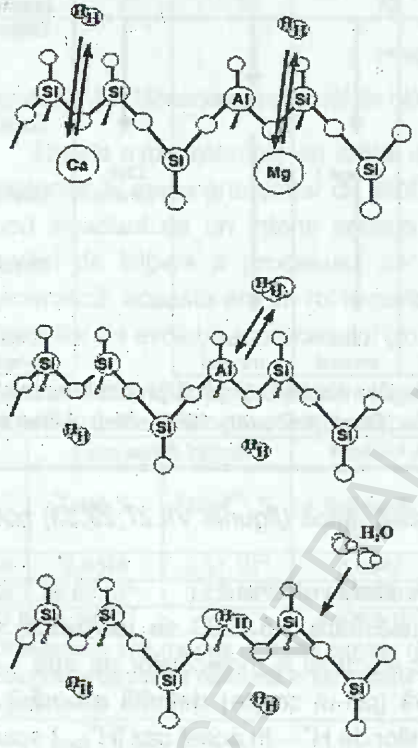
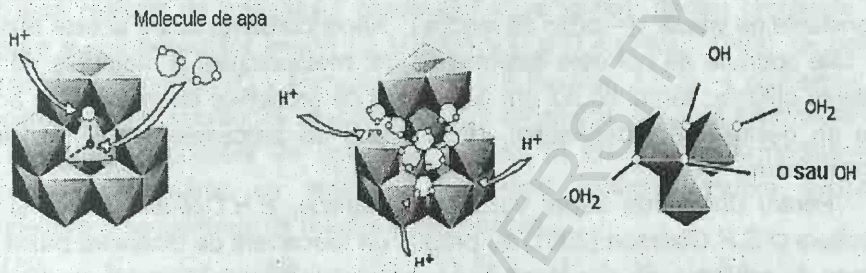


Figura VII.62. Reprezentarea schematică a mecanismul general de dizolvare a sticlei vulcanice bazaltice (*E.H.Oelkers şi S.R. Gislason, 2001*): **A**–levigarea cationilor mono- şi divalenţi prin procese de schimb ionic; **B**–levigarea parţială a aluminiului din reţeaua sticlei vulcanice prin procese de schimb ionic; **C**–levigarea siliciul din reţeaua sticlei vulcanice în etapele finale ale dizolvării. Comparativ cu acest mecanism, modelul propus de noi (*figura VII.63*) ţine cont şi de influenţa etapelor iniţiale rapide ale alterării sticlelor vulcanice, respectiv de influenţa formării noilor faze minerale asupra procesului de dizolvare, influenţe care probabil determină o evoluţie incongruentă a dizolvării sticlei vulcanice riolitice.

4. În această etapă de alterare, levigarea componenţilor chimici din faza solidă este în general slabă, remarcându-se variaţii specifice de la un modul de lucru la altul. Levigarea cationilor metalelor alcaline în modulul 1 este moderată şi se realizează prin mecanism de schimb ionic izovalent, în timp ce, în modulul 2, are loc o adsorbţie şi probabil o complexare pe granulele de sticlă vulcanică prin mecanism „outher-sphere". Cationii metalelor alcalino-pământoase sunt levigaţi moderat în ambele module de lucru, cel mai probabil după un mecanism de schimb ionic. Creşterea $[SiO_{2(aq)}]$ şi $[Al^{3+}{}_{(aq)}]$ constatată în ambele module de lucru se datorează într-o mică măsură levigărilor din faza solidă – probabil prin

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

atacul realizat de H_2O şi $H^+_{(aq)}$ asupra centrilor reactivi în coordinare octaedrică. În opinia noastră, levigarea $[SiO_{2(aq)}]$ şi $[Al^{3+}_{(aq)}]$ are caracter aparent deoarece, în condiţiile de lucru, este foarte probabil ca o parte din aceşti componenţi (decelabili prin metodele analitice utilizate) să provină din formele complexe sau monomere existente în soluţiile iniţiale (forme nedecelabile prin metodele analitice utilizate). Această ipoteză este susţinută doar de consideraţii de ordin teoretic, datele experimentale nepermiţând formularea altor precizări.



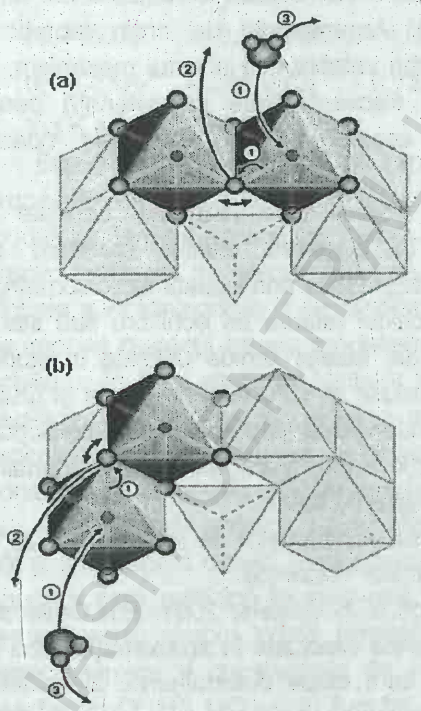


Figura VII.63. Reprezentarea schematică a etapelor de iniţiere a dizolvării sticlei vulcanice riolitice în soluţii acide la 25°C. Iniţierea procesului de dizolvare se poate realiza prin atacul electrofil al $H^+_{(aq)}$ şi H_2O (desfăşurate simultan sau independent – v. partea de sus a figurii) în soluţii acide, sau prin atacul nucleofil al $HO^-_{(aq)}$ şi H_2O în soluţii neutre sau alcaline. Locaţia centrilor reactivi pe suprafaţa granulelor de sticlă vulcanică, mecanismul de interacţiune şi consecinţele asupra sticlei vulcanice au fost discutate în prima parte a acestui capitol. În cazul atomilor de Al, atacul chimic se poate realiza atât în poziţiile tetraedrice (când Al este levigat sub forme ionice stabilizate în soluţie ca hidroxocomplecşi), cât şi în poziţii octaedrice (când atacul chimic este invariant acompaniat de levigarea unor grupe HO provenite de la un atom de O punte, iar levigarea Al este retardată, realizându-se sub formă de specii complexe polinucleare – comentarii în text).

4. Rezultatele noastre sunt doar parţial concordante cu rezultatele studiilor similare existente în literatură. *A.Silber et al.* (1999) au indicat pentru stadiile

iniţiale de dizolvare a unor tufuri vulcanice comerciale o cinetică caracterizată de o variaţie rapidă a H^+/HO^-, Si, Al, Ca şi Mg şi o dependenţă liniară în funcţie de timp a vitezei de consum a H^+ (timpul de contact dintre faze: 720 ore; pH = 3,4÷6,5; 3,6÷9,6). Aceste rezultate sunt în bună măsură concordante cu cele comunicate de noi.

W.Stumm et al. (1985) au arătat că viteza proceselor de dizolvare a aluminosilicaţilor în primul stadiu (etapa iniţială rapidă) este dependentă exclusiv de pH (după o lege cinetică de tipul: $w = K.[H^+]^n$; w – viteza de reacţie; K – constanta de viteză; n – ordin de reacţie). Neconcordanţa dintre aceste rezultate şi cele obţinute de noi este determinată de: metodologiile şi metodele de lucru diferite utilizate; faptul că noi am considerat că procesele cu transfer de protoni nu se desfăşoară independent, ci în cuplaj cu procesele redox şi cele de complexare.

Pentru dizolvarea sticlei vulcanice bazaltice, *E.H.Oelkers* (2001) şi *E.H. Oelkers* şi *S.R.Gislason* (2001) au propus un mecanism de dizolvare bazat pe 5 etape de schimb ionic şi o etapă de levigare a elementelor formatoare ale sticlei vulcanice (*tabelul VII.15*; *figura VII.62*). Argumentele de ordin teoretic şi concordanţa cu datele experimentale susţin valabilitatea acestui mecanism, de altfel fiind şi unul dintre mecanismele frecvent citate ca referinţă pentru comparaţii. În raport cu prevederile acestui model, rezultatele noastre evidenţiază următoarele:

(**1**) Pe ansamblu există diferenţe majore între rezultate, cauzate de următoarele: diferenţele de opţiune în alegerea stărilor standard ale componenţilor implicaţi în procesele reprezentabile prin ecuaţii stoichiometrice; referinţele diferite în alegerea bazei de calcul (starea de echilibru sau starea staţionară); compoziţiile chimice diferite ale fazelor lichide utilizate în studiile experimentale; modul în care au fost conduse studiile experimentale şi grupul variabilelor de lucru utilizate pentru monitorizarea procesului de interacţiune sticlă vulcanică / soluţie; modul de variaţie impus parametrilor operaţionali şi timpul de contact dintre fazele solide şi soluţiile de lucru.

(**2**) Diferenţe semnificative între valorile constantelor de echilibru (la 25°C) pentru procesele globale de dizolvare a sticlelor vulcanice:

➲ dizolvarea sticlei vulcanice bazaltice (*E.H.Oelkers, 2001; E.H.Oelkers şi S.R.Gislason, 2001*) – premizele: (**a**) calculele efectuate în aproximaţia stării de echilibru; (**b**) procesele de schimb ionic sunt etape determinante ale cineticii procesului global; (**c**) secvenţele de reacţie sunt considerate independente între ele; (**d**) natura şi concentraţia intermediarilor de reacţie, respectiv procesele de speciaţie din soluţie şi la interfaţă, au o influenţă minoră asupra cineticii globale:

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$SiAl_{0,36}O_2(OH)_{1,08} + 1{,}08H^+ \Leftrightarrow SiO_2 + 0{,}36Al^{3+} + 1{,}08H_2O \qquad \text{(VII.54)}$$

$\log K = 0{,}079$

➲ dizolvarea sticlei vulcanice riolitice (*rezultatele proprii*) – premizele: (**a**) calculele efectuate în aproximaţia stării staţionare; (**b**) secvenţele de reacţie decurg în cuplaje ciclice prin „stări cu restricţie"; (**c**) etapele determinante de viteză: pentru procesele de levigare a componentelor mobile → procesele de schimb ionic $M \Leftrightarrow H^+$ cuplate cu procesele de difuzie reactivă (controlul cinetic real este realizat de ansamblul proceselor superficiale); pentru procesele de levigare a componenţilor imobili (*G.M.Anderson şi D.A.Crerar, 1993*), de obicei formatori de minerale (*O.V.Mazurin, 1968; S.K.Saxena, 1973*) → procesele de depolimerizare a structurilor aluminosilicatice oligomere; (**d**) tipul intermediarilor de reacţie şi procesele de speciaţie intervin în cinetica şi termodinamica proceselor în „stările cu restricţie" asigurând controlul asupra evoluţiei competitive a secvenţelor de reacţie echiprobabile:

$$(Na_{0,9009}K_{0,7284}Ca_{0,9566}Mg_{0,9507}Mn_{0,0216})(Fe^{3+}_{0,8707}Al_{4,0983}Si_{19,7619})O_{50} +$$

$$10{,}4762H^+ \Rightarrow 19{,}7619SiO_2 + 4{,}0983Al^{3+} + 0{,}8707Fe^{3+} + 0{,}0216Mn^{2+} +$$

$$0{,}9507Mg^{2+} + 0{,}9566Ca^{2+} + 0{,}7284K^+ + 0{,}9009Na^+ + 10{,}4762H_2O$$

log K = 0,7892 (VII.55)

Ecuaţiile VII.54 şi VII.55 nu reprezintă însă „ecuaţiile stoichiometrice" ale proceselor de dizolvare, ci doar ecuaţii de bilanţ de masă. Ca urmare, aplicarea modelelor termodinamice de calcul conduce la rezultate mai puţin riguroase, practic indiferent de aproximaţiile de lucru utilizate. Pe de altă parte, procesele globale sunt ireversibile şi se desfăşoară în sisteme heterogene deschise, ceea ce impune restricţii severe modelelor de calcul bazate pe aproximaţia stării de echilibru. În fine, alterarea sticlelor vulcanice impune nu numai o desfăşurare secvenţială a proceselor, ci şi o evoluţie în regim competitiv a mai multor procese simultane, iar la evaluarea probabilităţilor de reacţie (implicit a constantelor de echilibru ?!) trebuie să se ţină cont şi de acest aspect.

Procesele de levigare a elementelor chimice, atât sub aspect termodinamic, cât şi sub aspect cinetic, sunt controlate efectiv de activitatea termodinamică a speciilor care participă în mod real la succesiunea de transformări. Un calcul termodinamic simplu indică diferenţe semnificative între valorile potenţialelor termodinamice şi constantelor de echilibru în funcţie de natura agentului de reacţie (H_2O; H^+; HO^-) şi în funcţie de forma sub care este levigat un anumit component, chiar în condiţiile unei desfăşurări independente a proceselor elementare. În evaluările curente aceste aspecte fie nu sunt luate în calcul, fie

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

sunt aproximate în mod necorespunzător. În condiţiile în care, aproape simultan cu procesele de levigare, sunt iniţiate fenomene de transport al componenţilor şi eliminarea lor din sistem şi / sau procese de precipitare cu formarea în sistemul studiat a unor faze minerale noi (aşa cum se întâmplă în mod real în sistemele geochimice), evaluările de genul celor anterioare îşi pierd semnificaţia fizică.

(3) Exprimarea vitezei de dizolvare a sticlei vulcanice în funcţie de un anumit component levigat are un pronunţat caracter arbitrar. În ecuaţiile cinetice citate în mod frecvent pentru comparaţie, nu se iau în calcul două aspecte importante:

a) rolul componentului levigat în stabilitatea structurii fazei solide → concomitent cu levigarea componenţilor, faza solidă îşi modifică activitatea termodinamică;

b) modul de legare a componenţilor în structura solidului → aşa cum au demonstrat studiile privind extracţia secvenţială solid / lichid, există o anumită ierarhie a componenţilor din fazele solide, traductibilă prin încadrarea acestora în două categorii principale: componenţi ale căror procese de levigare sunt reversibile (bazate cel mai probabil pe reacţii de schimb ionic şi adsorbţie / desorbţie fizică, reprezentabile prin ecuaţii stoichiometrice) şi componenţi ale căror procese de levigare sunt ireversibile (bazate probabil pe un cuplaj între procesele protolitice, redox şi de complexare şi a căror reprezentare prin ecuaţii stoichiometrice este discutabilă).

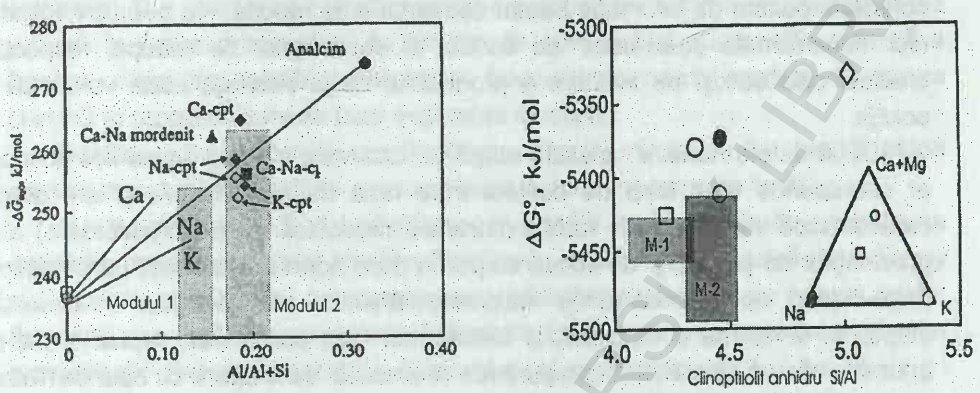
De asemenea, nu este lipsit de importanţă ca în asemenea evaluări să se ţină cont de starea de coordinare a componentelor levigabile, deoarece, aşa cum am arătat anterior, mecanismele de levigare sunt diferite, ceea ce se reflectă indiscutabil asupra cineticii şi termodinamicii secvenţelor de reacţie şi asupra procesului global.

(4) În raport cu mecanismul propus de *E.H.Oelkers şi colab.* şi cu evaluarea cineticii dizolvării sticlei vulcanice în raport cu procesul de levigare a aluminiului, datele noastre indică o concordanţă acceptabilă numai pentru etapa de acumulare a aluminiului în soluţie. În aceste condiţii, este levigat cel mai probabil Al-octaedric şi parţial Al-tetraedric. Însă şi în acest caz procesele protolitice sunt cuplate în mod real cu procesele redox, deoarece levigarea aluminiului depinde de variaţiile potenţialului redox şi de dinamica fierului în procesul de alterare a sticlei vulcanice. Din acest punct de vedere, rezultatele noastre indică o concordanţă acceptabilă cu studiile privind alterarea sticlelor vulcanice în medii naturale şi studiile mineralogico-petrografice (*capitolul IV, volumul I*).

Aceste consideraţii justifică reţinerile noastre de a ne pronunţa în mod categoric asupra termodinamicii şi cineticii proceselor de dizolvare a sticlei vulcanice riolitice. Mai ales că o simplă comparare cu unul sau altul dintre

modelele existente nu constituie în mod automat un criteriu de validare sau invalidare a unui mecanism.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI GEOLOGIE-GEOGRAFIE



(a) (b)

Figura VII.64. (**a**) Corelaţia dintre entalpia liberă integrală a apei în zeoliţi şi raportul Si/(Si+Al); (**b**) Corelaţia dintre entalpia liberă de formare a clinoptiolitului anhidru şi raprtul Si / Al (după *R.T.Wilkins şi H.L.Barnes, 1999* – pentru detalii v. *figura II.23, capitolul II, volumul I*). Pe diagrame sunt marcate zonele în care se proiectează datele corespunzătoare alterării sticlei vulcanice riolitice în cele două variante experimentale. În modulul (1) se dezvoltă preferenţial formele Na-clp şi într-o măsură mai mică cele K-clp (cel mai probabil în prima etapă de formare a clinoptiolitului; ulterior K-clp se destabilizează), iar în modulul (2) se formează predominant formele (Na, Ca)-clp şi într-o măsură mai redusă K-clp. De remarcat probabilitatea relativ mică de formare a formelor Ca-clp pure. Este posibil ca depunerea carbonaţilor să destabilizeze parţial Ca-clp şi să inducă transformarea sa prin schimb ionic.

VII.5-9.2. Propagarea procesului de hidroliză

Propagarea procesului de hidroliză este cea mai complexă etapă a procesului de dizolvare a sticlei vulcanice riolitice şi cea mai importantă, deoarece prin controlul termodinamic şi cinetic pe care îl manifestă asupra mecanismelor de reacţie determină în bună măsură natura produşilor finali ai dizolvării sticlei vulcanice. Referitor la procesele elementare, mecanismele de transformare, influenţele diferiţilor factori şi efectele produse asupra structurii şi compoziţiei chimice a sticlei vulcanice, datele existente în literatură sunt într-o anumită măsură contradictorii (*D.B.Hawkins, 1981; R.A.Berner, 1981; A.C. Lasaga, 1984; A.F.White et al., 1985; G.Berger et al., 1987; 1988; 1994; E. Wieland et al., 1988; B.Wheril et al., 1990; W.Stumm, 1992; E.H.Oelkers et al., 1994; 2001; G.Poinssot et al., 1996; A.Silber et al., 1999; A.Stefansson şi S.R. Gislason, 2001; E.H.Oelkers, 2001; P.J.Leggo et al., 2001*). Unul dintre punctele comune ale studiilor existente îl constituie faptul că mecanismul de hidroliză în

această etapă este incongruent, iar cinetica proceselor ar corespunde unor reacţii succesive, care, în opinia noastră, evoluează prin „stări cu restricţii" ce constituie puncte de bifurcaţie pentru secvenţele de reacţie. Nu trebuie neglijate nici mecanismele „feed-back" de control al secvenţelor de reacţie, respectiv efectele catalitice şi de inhibare a proceselor de la interfaţa sticlă vulcanică / soluţie.

După datele noastre, această etapă de dizolvare a sticlei vulcanice riolitice ar corespunde unui timp de contact între faze de 48÷120 ore şi are drept caracteristică variaţii relativ rapide (constant crescătoare / descrescătoare) ale gradienţilor de pH, E_h şi de concentraţie. În mod normal, gradienţii parametrilor fizico-chimici operaţionali ating maximele absolute ale variaţiilor în această etapă, iar levigarea componenţilor chimici din faza solidă este rapidă şi într-o anumită măsură selectivă. Suprapunerea proceselor de levigare cu cele de fixare la interfaţă determină evoluţia procesului global după o cinetică mixtă, iar transferul interfazic al componenţilor chimici se realizează sub forma unui transport reactiv, şi nu printr-un proces simplu de difuzie.

Procese: (**1**) transportul „reactiv" al moleculelor de apă, $H_3O^+_{(aq)}$ şi $HO^-_{(aq)}$ în interiorul structurii silicatului; (**2**) transportul „reactiv" al componenţilor chimici din structura silicatului la interfaţă sau în masa soluţiei; (**3**) procese acido-bazice, redox şi de complexare la interfaţa sticlă vulcanică / soluţie.

Mecanismele posibile:

(**1**) schimbul ionic:

$$\equiv Si{-}\overset{\displaystyle M^+}{O}{-}Si\equiv + H_3O^+_{(aq)} \leftrightarrows \equiv Si{-}\overset{\displaystyle H_3O^+}{O}{-}Si\equiv + M^+_{(aq)} \qquad \text{(VII.56)}$$

(**2**) scindarea legăturilor Si-O-Al, cu sau fără levigarea (în masa soluţiei) a componenţilor chimici mobili din compoziţia sticlei vulcanice:

$$\equiv Si{-}\overset{\displaystyle M^+}{O}{-}Al= + H_3O^+_{(aq)} \leftrightarrows =Al{-}OH + M^+ {}^-O{-}Si\equiv + H_2O \qquad \text{(VII.57-a)}$$

$$\downarrow (+H_2O)$$

$$HO{-}Si\equiv + M^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \qquad \text{(VII.57-b)}$$

Al-tricoordinat (reacţia VII.57-a) este instabil, hidrolizează relativ uşor şi trece în Al-hexacoordinat în soluţie / interfaţă. Datele experimentale indică faptul că cele două mecanisme de reacţie sunt dependente de pH în maniere diferite. Schimbul ionic este promovat în soluţii neutre sau slab bazice, iar schimbul ionic acompaniat de scindarea legăturilor reactive cu oxigen în punte este promovat în soluţii acide (pH < 5). La dizolvarea incongruentă a sticlelor vulcanice, în timpul etapei de hidroliză, au loc în mod continuu scindări şi reformări ale legăturilor (Si,

Al)-O şi (Si, Al)-OH în cadrul unor structuri polimerice aluminosilicatice la suprafaţa granulelor de sticlă sau în masa soluţiei (soluţii moleculare sau faze coloidale). Din acest motiv, viteza procesului global de dizolvare în această etapă variază în limite relativ largi, în funcţie de structura şi compoziţia chimică a fazelor solide, de valorile parametrilor fizico-chimici operaţionali şi de specia chimică în raport cu care se face evaluarea cinetică.

Desfăşurarea procesului de dizolvare a sticlei vulcanice în această etapă poate fi discutată suficient de exact pe baza a două mecanisme limită:

(1) *Mecanismul* S_{N1} (substituţie nucleofilă unimoleculară): presupune depolimerizarea structurilor aluminosilicatice în cataliză acido-bazică (*W.H.Casey şi B.Buncker, 1990*): (a) protonarea sau hidroxilarea atomilor de oxigen punte; (b) scindarea legăturilor protonate / hidroxilate; (c) inserarea apei (sau a ionilor proveniţi din disocierea acesteia) în structura aluminosilicatului:

$$\equiv Si—O—Al= + H^+_{(aq)} \leftrightarrows \equiv Si—\overset{H^+}{O}—Al= \quad \text{(VII.58-a)}$$

$$\equiv Si—\overset{+H_2O}{\rightarrow} \equiv Si—OH + HO—Al= + H^+_{(aq)} \quad \text{(VII.58-b)}$$

$$\equiv Si—O—Al= + H_2O \leftrightarrows \equiv Si—\overset{OH}{O}—Al= + H^+_{(aq)} \leftrightarrows \equiv Si—O^+ + HO—Al= \quad \text{(VII.59-a)}$$

$$\equiv Si—\overset{+H_3O^+}{\rightarrow} \equiv Si—OH + H_2O \quad \text{(VII.59-b)}$$

Acest mecanism pare a fi specific pentru „centrii reactivi" în coordinare octaedrică. În raport cu pH-ul, etapa determinantă de viteză este disocierea legăturii (Si, Al)—O, cu formarea centrilor nesaturaţi coordinativi superficiali.

(2) *Mecanismul* S_{N2} (substituţie nucleofilă bimoleculară): presupune adiţia „ligandului" pe centrii reactivi superficiali, astfel că, în starea de tranziţie, atomul de Si (sau substituenţii izomorfi ai acestuia în coordinare tetraedrică) îşi modifică starea de coordinare (hibridizare s.s.). Mecanismul probabil de depolimerizare a structurilor aluminosilicatice prin mecanism S_{N2}:

$$\equiv Si—O—Si\equiv + H_2O \leftrightarrows \left(\equiv Si—\overset{H\text{-}O\text{-}H}{O}—Si\equiv \right)^{\neq} \leftrightarrows \equiv Si—OH + HO—Si\equiv \quad \text{(VII.60)}$$

Etapa determinantă de viteză o constituie formarea complexului cu atomul de Si pentacoordinat în starea de tranziţie. Viteza procesului de hidroliză prin

acest mecanism este puternic influenţată de nucleofilicitatea apei (sau a altor agenţi nucleofili din soluţie, care pot funcţiona ca baze Lewis) şi creşte considerabil când structurile aluminosilicatice conţin legături (Si, Al)-O deformate (cazul sticlelor vulcanice).

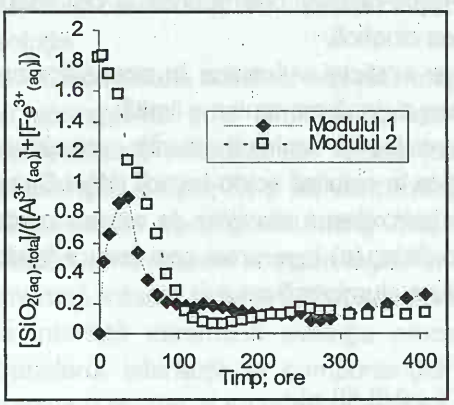


Figura VII.65. Variaţia raportului $[SiO_{2(aq)\text{-}total}]$ / $([Al^{3+}_{(aq)}]+[Fe^{3+}_{(aq)}])$ în funcţie de timpul de reacţie la alterarea sticlei vulcanice riolitice – condiţii dinamice. Se poate observa că viteza de consum pentru $SiO_{2(aq)}$ este de cca 3÷4 ori mai mare decât viteza de consum a Al şi Fe (mai ales în modulul 2, în starea staţionară), ceea ce corespunde etapei de nucleaţie şi creştere a cristalelor de zeoliţi (a noilor faze minerale).

Rezultatele noastre au indicat două aspecte importante care concordă satisfăcător cu concluziile subliniate în diferite lucrări de specialitate (*G.S.Wirth şi J.M.Gieskes, 1979; P.Aagard şi H.C.Helgeson, 1982; G.Berger et al., 1988; 1994; M.J.Eick, 1996; E.H.Oelkers, 2001*): (**1**) concentraţiile Ca, Mg, Al şi Fe levigate variază parabolic în funcţie de timp; (**2**) procesul de levigare a silicei urmează o cinetică liniară controlată de procesele de interfaţă. Există însă o serie de diferenţe între interpretările formulate de noi şi cele prezentate în literatură:

1. Dependenţa parabolică a concentraţiile Ca, Mg, Fe şi Al în funcţie de timp este considerată în unele studii ca o consecinţă a cuplajului dintre procesele de hidroliză şi cele de schimb ionic. Bazându-ne atât pe argumente de ordin teoretic, cât şi pe rezultatele experimentale proprii, noi considerăm că aceste variaţiile parabolice nu caracterizează procesele globale de levigare ale Ca, Mg, Al şi Fe, ci numai etapele premergătoare stării staţionare şi nu sunt datorate numai cuplajului dintre procesele de difuzie şi cele de schimb ionic.

2. Cinetica levigării silicei poate fi liniară, însă numai în cazul etapelor rapide ale procesului. Pentru procesul global este puţin probabil ca cinetica să fie liniară şi controlată numai de procesele de interfaţă.

3. Este posibil ca între rezultatele noastre şi cele din literatură concordanţele să fie doar aparente sau o simplă coincidenţă. În studiile noastre au fost utilizate faze lichide cu o compoziţie mult mai complexă, iar variaţiile parametrilor operaţionali au fost monitorizate fără perturbări majore ale sistemului.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VII.5-9.3. Evoluţia procesului de dizolvare prin stări quasi-staţionare

Evoluţia procesului de dizolvare prin stări quasi-staţionare este o etapă extrem de complexă. În această etapă procesul global de dizolvare a sticlei vulcanice se abate semnificativ de la „cinetica normală" datorită faptului că odată cu levigarea componenţilor chimici în soluţie sunt iniţiate procese rapide de precipitare a unor faze minerale noi. În consecinţă, procesele elementare care pot avea loc, mecanismele de realizare şi cinetica acestora sunt dificil de prevăzut şi de reprezentat în termeni cantitativi.

Procese: (**b**) transportul „reactiv" al H_2O, $H_3O^+_{(aq)}$ şi $HO^-_{(aq)}$ în structura aluminosilicatului; (**b**) transportul „reactiv" a componenţilor chimici din structura aluminosilicatului la interfaţă sau în masa soluţiei; (**c**) procese acido-bazice, redox şi complexare la interfaţa sticlă vulcanică / soluţie; (**d**) precipitarea rapidă la interfaţă sau în masa soluţiei (spontan sau indus) şi formarea germenilor de cristalizare a noilor faze minerale.

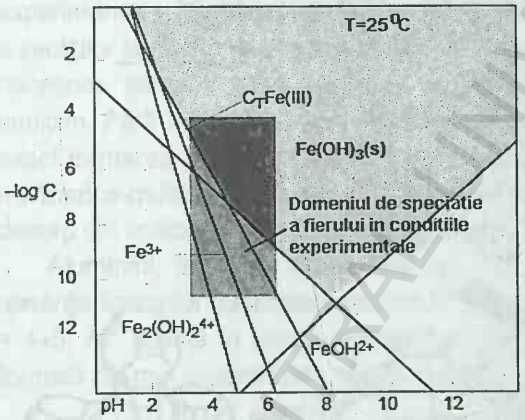


Figura VII.66. Domeniile de speciaţie a fierului în funcţie de pH şi concentraţia formelor de speciaţie solubile (după *W. Stumm, 1992*). Pe diagramă este marcat domeniul de speciaţie a fierului în condiţiile noastre experimentale.

Această etapă a dizolvării sticlei vulcanice este foarte importantă, deoarece forma de levigare a elementelor din faza solidă, locaţia acestora (la interfaţă sau în soluţie) şi raportul dintre formele lor de speciaţie sunt determinante pentru evoluţia ulterioară a procesului de dizolvare, respectiv pentru iniţierea proceselor de formare a noilor faze minerale (etapa de nucleaţie). După cum am argumentat în discuţiile anterioare, un rol important în controlul dinamicii elementelor chimice în procesul de alterare a sticlei vulcanice şi în procesele de formare a noilor faze minerale îl au Fe, Al şi silicea. În opinia noastră, procesele de speciaţie determină „traictoria" şi mecanismul după care evoluează dizolvarea sticlei vulcanice şi formarea noilor faze minerale, constituind din acest punct de vedere unul dintre „criteriile de selecţie" a proceselor posibile în raport cu variabilitatea factorilor fizico-chimici.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În raport cu limitele de variaţie a parametrilor fizico-chimici operaţionali, corespunzătoare studiilor noastre experimentale, domeniile de speciaţie ale elementelor chimice sunt relativ restrânse (*figurile VII.66;68*). Ca urmare, numărul speciilor chimice corespunzătoare fiecărui element, care pot influenţa termodinamica procesului de dizolvare a sticlei vulcanice (reprezentat printr-o ecuaţie stoichimoterică), este destul de redus. Ne referim aici la formele de speciaţie stabile şi decelabile prin metode analitice directe. În soluţii şi la intefaţă, prin procese de speciaţie, sunt generate şi specii chimice cu un timp de viaţă redus (stabilitate mică) care influenţează într-o măsură foarte mare cinetica proceselor de dizolvare a sticlei vulcanice, respectiv procesele sincrone de formare a noilor faze minerale (*R.M. Barrer, 1982; J.D.Birchall, 1994; H.Kessler, 1996; E.L.Shock, 1997; T.S.Swaddle, 2001*).

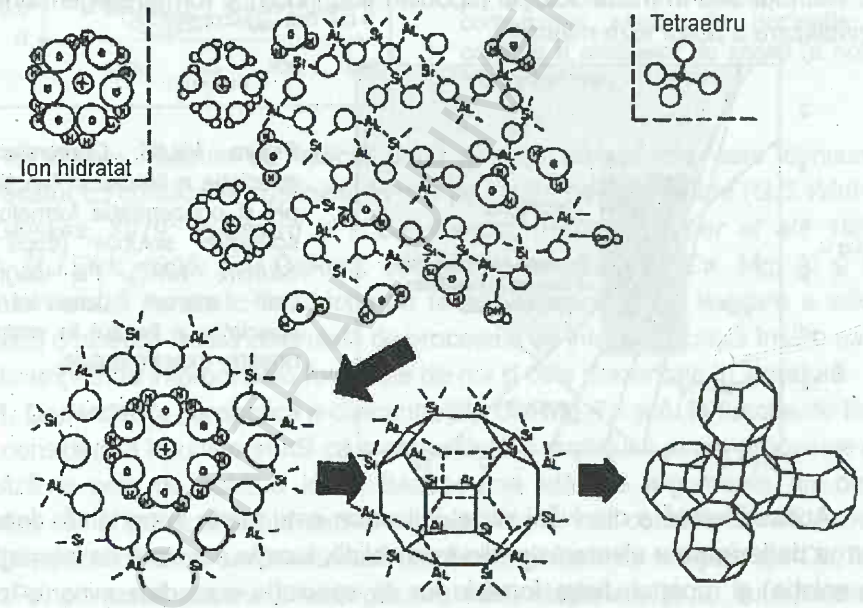


Figura VII.67. Reprezentarea schematică a procesului de formare a reţelelor zeolitice prin cristalizarea spontană din soluţii omogene (după *R.M.Barrer, 1982*).

În procesele de formare a zeoliţilor şi a mineralelor argiloase, sunt extrem de importante speciile chimice care se formează în soluţie prin polimerizarea / policondensarea acidului silicic, a hidroxocomplecşilor aluminiului şi fierului. Aceste etape elementare de condensare / polimerizare, care pot genera în soluţie sau la interfaţă specii oligomere extrem de variate – ciclice şi aciclice, omogene sau heterogene etc. – constituie etapele cheie ale proceselor de

nucleaţie a noilor faze minerale. Tipul structural, concentraţia şi timpul de viaţă a speciilor oligomere aluminosilicatice sunt determinante pentru tipul de zeolit dominant care se poate forma, pentru modul de dezvoltare şi stabilitatea acestuia în regimul competitiv dintr-un sistem reactant în care există probabilitatea de formare a mai multor tipuri de zeoliţi. Acest mod de interpretare explică satisfăcător rezultatele şi observaţiile noastre experimentale, însă este neconcordant cu accepţiunile tradiţionale conform cărora formarea zeoliţilor se realizează prin intermediul „unităţilor secundare de construcţie" (*R.M.Barrer, 1982*) preexistente în soluţie (*figura VII.67*). De asemenea, interpretarea dată de noi este neconcordantă cu modelele actuale de predicţie a cristalizării zeoliţilor (*P.Bodart et al., 1986; S.P.Zhdanov et al., 1996; J.Šefčk şi A.V.McCormick, 1999*), conform cărora formarea zeoliţilor din soluţii omogene este condiţionată de valori ale concentraţiilor aluminiului şi siliciului care satisfac valoarea produsului de solubilitate pentru un anumit tip de zeolit. Datele noastre experimentale, confirmate şi de alte studii similare, indică posibilitatea de formare a zeoliţilor la concentraţii ale siliciului şi aluminiului din soluţie mai mici decât cele necesare atingerii produselor de solublitate pentru clinoptiolit, heulandit şi analcim. Fără îndoială că cele două modele sunt valabile şi descriu suficient de exact formarea zeoliţilor însă numai din soluţii omogene. În sisteme heterogene multifazice-multicomponente, sau în condiţii de interfaţă, consideraţiile care decurg din aplicarea acestora nu sunt tocmai exacte.

Aluminiul, în soluţii diluate cu pH < 3 (la concentraţii foarte mici sau în absenţa liganzilor cu afinitate pentru Al^{3+}) există sub forma $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. La un pH = 4÷5, Al^{3+} există în soluţii predominant sub forma complexă $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, formată cel mai probabil prin reacţia de deprotonare a cationului hexahidratat:

$$[Al(H_2O)_5(H_2O)]^{3+} \Leftrightarrow [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+ \quad \text{(VII.61)}$$

La valori ale pH-lui cuprinse între 5 şi 7, în soluţii, Al^{3+} există predominant sub următoarele forme: $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[Al(OH)_3]^o$ şi $[Al(OH)_4]^-$ în proporţii variabile. În acest interval de pH, în soluţie apar şi forme polinucleare: $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, $[(H_2O)_4Al(OH)_2Al(H_2O)_4]^{4+}$. În mediul alcalin forma predominantă de existenţă a Al^{3+} este anionul complex $[Al(OH)_4]^-$ (*G.Pokrovski et al., 1996; 1998; E.L.Shock et al., 1997; S.Slavi et al., 1998; B.Tagirov şi J.Schott, 2001; T.W.Swaddle, 2001*).

În soluţii diluate acide, silicea există predominant ca acid silicic (H_4SiO_4). Odată cu creşterea concentraţiei, în soluţiile acide se formează oligomeri care se comportă ca acizi mai tari decât forma monomeră. Energia de activare a procesului de oligomerizare a acidului silicic a fost evaluată din date experimentale la cca 50 Kj/mol. În soluţii alcaline, acidul silicic poate forma un

număr foarte mare de anioni silicatici oligomeri, ciclici şi aciclici, în funcţie de valoarea pH-lui, temperatură şi concentraţia acidului silicic în soluţie (*R.K.Iler, 1979; J.D.Birchall, 1994; G.Pokrovski et al., 1996; 1998; E.L.Shock et al., 1997; R.H.Byrne, 2002*).

Coprezenţa acidului silicic şi Al^{3+} în soluţie determină apariţia unor forme aluminosilicatice oligomere, a căror structură, compoziţie şi stabilitate depinde de concentraţiile H_4SiO_4 şi Al(III), pH, forţa ionică a soluţiilor şi temperatură. Experimental s-a demonstrat că, în astfel de soluţii, la valori $0 \leq pH \leq 8$ şi temperaturi de 25÷150°C, au loc procese de condensare de tipul:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + Si(OH)_4 \Leftrightarrow [(H_2O)_5 AlOSi(OH)_3]^{2+} + H^+ + H_2O \quad \text{(VII.62)}$$

log K = -2,38 ± 0,10 (la 25°C); ΔH = 66,6 kj/mol (25÷150°C) (*T.H.Swaddle,2001*)

În soluţii apoase diluate ($[Si^{IV}] < 2.10^{-4}$ moli/l; [Al] << [Si]) la pH = 4÷7 şi 25°C, mai mult de 90 % din Al^{3+} este complexat conform reacţiei (VII.62). Aceasta indică faptul că acidul silicic retrogradează echilibrul de precipitare a $Al(OH)_3$ prin implicarea Al(III) în formarea de anioni aluminosilicatici oligomeri, care vor constitui nucleele de cristalizare a fazelor solide aluminosilicatice. Un efect similar manifestă acidul silicic şi asupra echilibrelor de formare a oxizilor, oxihidroxizilor şi hidroxizilor de fier – în aceste cazuri, fiind evidenţiată formarea unor anioni ferisilicatici oligomeri (*L.A.Williams şi D.A.Crerar, 1985; M.Dietzel şi E.Usdowski, 1995; T.W.Swaddle, 2001*).

În soluţii alcaline, H_4SiO_4, anionii formaţi prin deprotonarea acestuia $[(HO)_{(4-x)}SiO_x]^{-x}$ şi anionii $[Al(OH)_4]^-$ pot iniţia o sumă de reacţii de condensare (procese favorizate energetic) cu formarea de anioni aluminosilicatici cu grade de polimerizare variabile, dependente de concentraţiile celor trei componenţi în soluţie, valoarea pH-lui, temperatură şi forţa ionică a soluţiei. În soluţii alcaline (NaOH: 0,015÷0,1 moli/l) foarte diluate ($[Al^{3+}]$ = 0,001 moli/l), pentru valori ale raportului Si/Al cuprins între 1÷5, poate avea loc următoarea reacţie:

$$[(HO)_{(4-x)}SiO_x]^{-x} + [Al(OH)_4]^- \Leftrightarrow [(HO)_3 AlOSiO_x(OH)_{(3-x)}]^{-(x+1)} + H_2O$$

K = 22,8 L / mol (*T.W.Swaddle, 2001*) (VII.63)

La valori mai mari ale concentraţiei NaOH (> 1 moli/l) reacţia VII.63 nu mai este posibilă. Ca urmare, complexarea Al(III) din soluţii puternic alcaline se realizează numai în exces de anioni silicat.

Din cele prezentate anterior, rezultă că procesele de speciaţie în soluţie şi cele de polimerizare / policondensare a anionilor silicat şi aluminat au un rol fundamental în formarea noilor faze minerale în sistemele sticlă vulcanică / soluţie. Trebuie subliniat şi faptul că toate aceste procese sunt rapide şi, de cele mai multe ori, sunt determinante pentru cinetica globală – de exemplu: pentru

procesul de formare a anionului aciclic monomer $[(HO)_3AlOSiO_x(OH)_{(3-x)}]^{(-x+1)}$ (din soluţii cu $[SiO_{2(aq)}]$ = 3 moli / kg apă, $[Al_2O_{3(aq)}]$ = 0,1 moli/ Kg apă şi $[K_2O_{(aq)}]$ = 8 moli / Kg apă) viteza specifică are valoarea $k_1 = 2{,}0 \pm 0{,}2$ kg /moli.s.

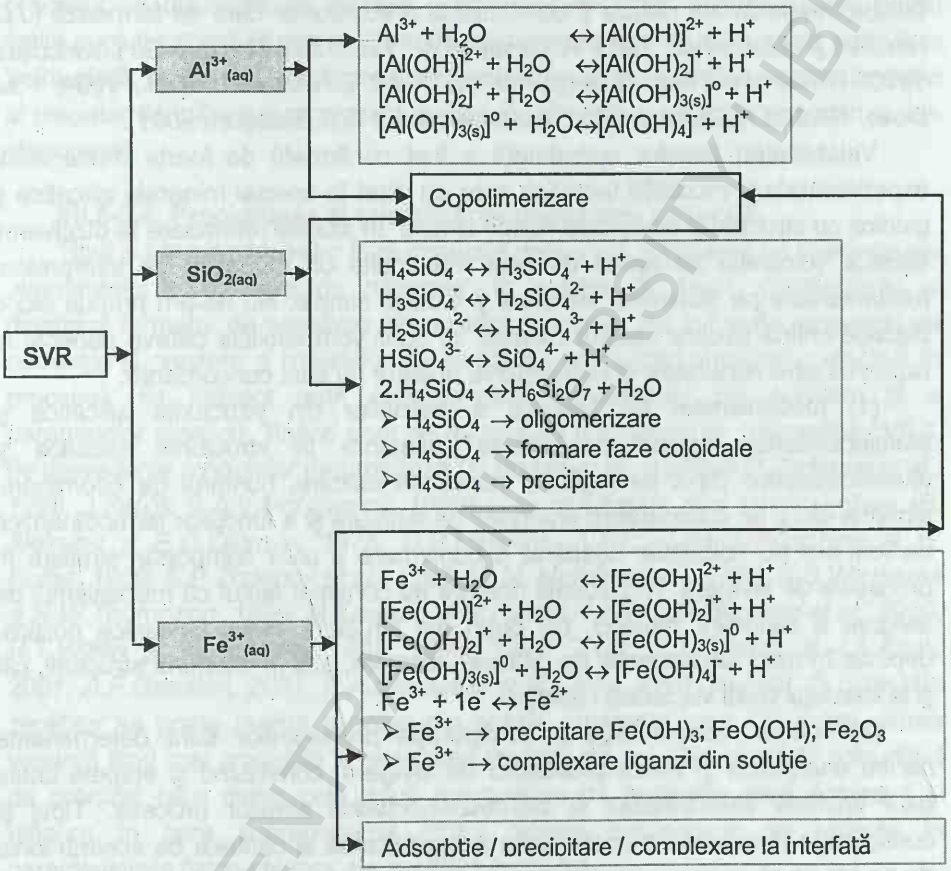


Figura VII.68. Procesele de speciaţie posibile ale $Al^{3+}_{(aq)}$, $SiO_{2(aq)}$ şi $Fe^{3+}_{(aq)}$ în soluţiile de lucru la alterarea sticlei vulcanice riolitice.

Descrierea cineticii globale a dizolvării silicaţilor şi aluminosilicaţilor se realizează de obicei pe baza următoarelor aproximaţii: (1) viteza relativă de scindare a legăturilor metal–O din diferite structuri aluminosilicatice este comparabilă cu viteza de scindare a aceloraşi tipuri de legături din structurile oxizilor şi hidroxizilor corespunzători fiecărui metal; (2) procesele de scindare a legăturilor metal–O din aluminosilicaţi sunt procese lente şi pot fi considerate ca evoluând prin stări de echilibru; (3) dizolvarea integrală (distrugerea structurii aluminosilicatului) se realizează predominant prin procese lente de schimb ionic,

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care pot fi considerate ca etape determinante de viteză. Se consideră de asemenea că procesele de schimb ionic sunt parţial independente de structura aluminosilicatului, gradul în care se realizează atacul chimic al agenţilor din soluţie, respectiv de natura şi configuraţia precursorilor care se formează (*J.D. Rimstidt şi H.L.Barnes, 1980; W.Casey et al., 1988; J.W.Zhang şi G.H.Nancollas, 1990; W.Stumm, 1992; G.Berger et al., 1994; E.H.Oelkers et al., 1994; P.M. Dove, 1999; E.H.Oelkers, 2001; A.Stefánsson şi S.R.Gislason, 2001*).

Valabilitatea acestor aproximaţii a fost confirmată de foarte multe studii experimentale şi modelări teoretice care au vizat în special minerale silicatice şi oxidice cu structuri şi compoziţii relativ simple. În studiile referitoare la dizolvarea sticlelor vulcanice se aplică de cele mai multe ori modelele de interpretare fundamentate pe sistemele silicatice şi oxidice simple. Nu ne-am propus aici o discuţie critică asupra acestor modele, ci doar vom sublinia câteva aspecte în raport cu care rezultatele şi interpretările noastre nu sunt concordante:

(1) Mecanismele de levigare a cationilor din structurile silicatice şi aluminosilicatice depind de „starea" acestora în structurile slicatice şi aluminosilicatice (tipul de legături, starea de oxidare, numărul de coordinare, simetria etc.), iar compararea energiilor de legătură şi a funcţiilor termodinamice de formare nu constituie neapărat o confirmare a unor comportări similare în procesele de levigare. Rezultatele noastre au confimat faptul că mecanismul de levigare a cationilor metalici, cel puţin din structura sticlei vulcanice riolitice, depinde în mod fundamental de „starea" acestora, atât în interiorul structurii, cât şi la interfaţa sticlă vulcanică / soluţie.

(2) Natura, concentraţia şi configuraţia precursorilor sunt determinante pentru energetica şi viteza procesului de levigare, constituind şi etapele cheie care imprimă selectivitatea şi stereospecificitatea acestor procese. Tipul şi configuraţia precursorilor poate limita accesibilitatea la centrele de schimb ionic de pe structura aluminosilicaţilor, ceea ce are ca efect direct diminuarea vitezei acestor procese. În consecinţă, noi considerăm că evoluţia lentă a proceselor de schimb ionic la dizolvarea aluminosilicaţilor reprezintă mai degrabă un efect (determinat de formarea precursorilor), decât o cauză care determină.

(3) Procesele de schimb ionic sunt esenţiale în evoluţia dizolvării aluminosilicaţilor, însă nu poate fi atribuit acestora rolul de etapă determinantă de viteză. Pentru stadiile finale de dizolvare a silicaţilor şi aluminosilicaţilor etapa determinantă de viteză ar putea fi reprezentată de procesele de depolimerizare a lanţurilor aluminosilicatice.

(4) În sistemele multifazice-multicomponente heterogene solid / lichid, de cele mai multe ori, levigarea componenţilor din structurile solidelor decurge

simultan cu precipitarea (cristalizarea) unor faze solide noi, ceea ce are efecte extrem de importante: (a) determină o evoluţie incongruentă (nestoichiometrică) a procesului de dizolvare; (b) precipitarea noilor faze solide poate accelera procesul de dizolvare (în etapele premergătoare stării staţionare) sau poate limita evoluţia acestuia prin efectele de inhibare produse de depunerile peliculare la interfaţă, respectiv modificarea concentraţiilor componenţilor chimici limitativi ai etapelor de iniţiere şi propagare a dizolvării (în timpul evoluţiei prin stări quasi-staţionare).

VII.5-9.4. Precipitarea şi cristalizarea noilor faze minerale

Tipul şi abundenţa noilor faze minerale depind de echilibrele de speciaţie ale „elementelor formatoare de minerale" în soluţia de lucru. Conţinuturile şi dinamica formelor de speciaţie ale acestor elemente pot influenţa procesele de nucleaţie şi creştere a cristalelor de zeoliţi fie direct (prin implicarea efectivă în procese), fie indirect (prin condiţionarea constantelor de echilibru şi a parametrilor cinetici). Ţinând cont de rezultatele prezentate în *subcapitolul VII.4*, de prevederile modelelor de prognoză (*P.Bodart et al., 1986; S.P.Zhdanov et al., 1996; J.Šefăk şi A.V.McCormick,* 1999) şi de rezultatele altor studii similare (*B. Aleksiev şi E.G.Djurova, 1975; D.B.Hawkins, 1981; U.Barth-Wirsching şi H. Holler, 1989; S.P.Zhdanov et al., 1991; W.M. Murphy et al., 1996; G.S.Wiersema şi R.W.Thompson, 1996; M.Kawano şi K.Tomita, 1997; L.G.Benning et al., 2000; R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1997; 1998; 1999; 2000; S.J.Chipera şi J.A.Apps, 2001; A.F.Gualtieri, 2001; R.A.Sheppard şi R.L.Hay, 2001*) rezultă că nucleaţia zeoliţilor se poate realiza spontan din soluţii „omogene" sau / şi indus, ultima variantă fiind mai probabilă în sistemele studiate de noi. Deocamdată este dificil de precizat care dintre cele două mecanisme de nucleaţie este dominant şi măsura în care suprapunerea dintre aceste mecanisme se reflectă în caracteristicile fizico-chimice ale zeoliţilor formaţi.

Bazându-ne pe datele experimentale proprii şi pe modelele de predicţie a cristalizării zeoliţilor în funcţie de compoziţia chimică a soluţiilor şi limitele de variaţie a parametrilor fizico-chimici (*S.P.Zhdanov et al., 1996; J.Šefăk şi A.V. McCormick, 1999*), s-a încercat stabilirea, cel puţin aproximativă, a condiţiilor şi momentului de iniţiere (nucleaţie) a formării zeoliţilor în sistemele noastre de lucru. În această evaluare ne-am limitat numai la formarea zeoliţilor prin cristalizare spontană din soluţie. Pentru celelalte cazuri posibile de formare a zeoliţilor, discutate în *subcapitolul VII.4*, aproximaţiile acestui model de calcul nu sunt compatibile cu condiţiile reale de lucru şi, în consecinţă, rezultatele obţinute pentru aceste cazuri nu sunt concordante cu datele experimentale.

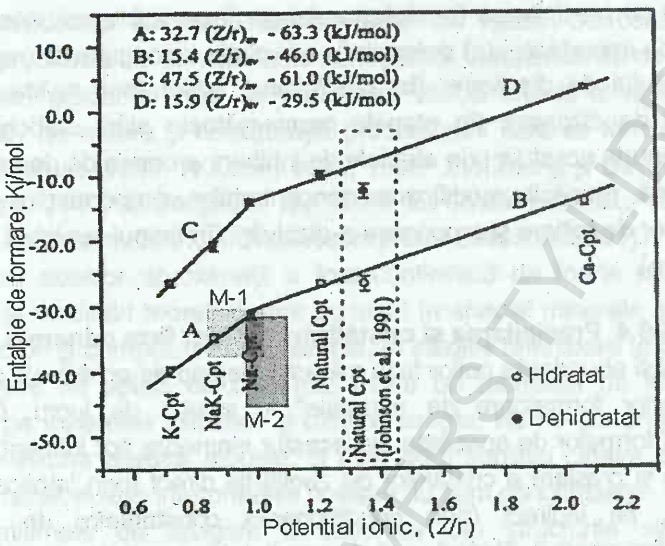


Figura VII.69. Dependenţa dintre entalpia liberă de formare a clinoptilolitului şi potenţialul ionic al cationilor de schimb (*S.Yung et al., 2001*). În modulul 1 (M-1), în prima etapă de cristalizare, se poate forma (Na, K)–clinoptilolit, iar în etapele ulterioare se formează predominant Na–clinoptilolit. În modulul 2 (M-2) predomină Na–clinoptilolit în prima etapă şi (Ca,Na)–clinoptilolit în etapele finale. Se remarcă stabilitatea ceva mai mare a formelor hidratate ale clinoptilolitului, gradul de hidratare fiind dependent de potenţialul ionic al cationilor de schimb şi raportul Si/Al al reţelei.

În aproximaţiile pe care le impune modelul de calcul adoptat (*P.Bodart et al., 1986; J.Šefăk şi A.V.McCormick, 1999*), cristalizarea simultană (prin reacţii competitive) a două tipuri diferite de zeoliţi din aceeaşi soluţie nu are caracter selectiv. În aceste condiţii, primul zeolit care cristalizează va fi cel caracterizat de o viteză mai mare a procesului de nucleaţie şi de o stabilitate mai mare în mediul de formare (apreciată de obicei prin valoarea produsului de solubilitate). Selectivitatea proceselor de creştere a cristalelor celor două tipuri de zeoliţi este asigurată de raportul concentraţiilor formelor de speciaţie a elementelor formatoare de minerale caracteristice fiecărui tip de zeolit în parte. Formele de speciaţie a elementelor din soluţie pot participa direct la procesele de nucleaţie şi de creştere a cristalelor de zeoliţi sau pot influenţa indirect termodinamica şi cinetica acestor procese. La formarea reţelelor (*figura VII.67*) participă forme monomere şi dimere silicatice şi aluminosilicatice, raporturile cantitative dintre acestea fiind determinate de pH, temperatură, $[SiO_{2(aq)}]$, $[Al^{3+}{}_{(aq)}]$ etc. Modelele termodinamice de predicţie iau în calcul următoarele procese, considerate în condiţii de echilibru termodinamic:

BOGAZICI UNIVERSITY LIBRARY

$$H_2O \Leftrightarrow H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}; \quad K_w = [H^+].[HO^-] \tag{VII.64}$$

$$SiO_{(i-1)}(OH)^{-(i-1)}_{(5-i)} \Leftrightarrow SiO_i(OH)^{-i}_{(4-i)} + H^+_{(aq)} \tag{VII.65}$$

$$K^m_i = \frac{[SiO_i(OH)^{-i}_{(4-i)}].[H^+]}{[SiO_{(i-1)}(OH)^{-(i-1)}_{(5-i)}]}; \quad (i=1;2;3;4) \tag{VII.66}$$

$$Si_2O_j(OH)^{-(j-1)}_{(7-j)} \Leftrightarrow Si_2O_{(j+1)}(OH)^{-j}_{(6-j)} + H^+ \tag{VII.67}$$

$$K^d_j = \frac{[Si_2O_{(j+1)}(OH)^{-j}_{(6-j)}].[H^+]}{[Si_2O_j(OH)^{-(j-1)}_{(7-j)}]}; \; j=1;2;3;4;5;6 \tag{VII.68}$$

$$2Si(OH)_4 \Leftrightarrow Si_2O(OH)_6 + H_2O \tag{VII.69}$$

$$K^{ss}_d = \frac{[Si_2O(OH)_6]}{[Si(OH)_4]^2} \tag{VII.70}$$

$$Al(OH)^-_4 + SiO_{(k-1)}(OH)^{-(k-1)}_{(5-k)} \Leftrightarrow AlSiO_k(OH)^{-k}_{(7-k)} + H_2O \tag{VII.71}$$

$$K^{as}_d = \frac{[AlSiO_k(OH)^{-k}_{(7-k)}]}{[Al(OH)^-_4].[SiO_{(k-1)}(OH)^{-(k-1)}_{(5-k)}]}; \; k=1;2;3;4. \tag{VII.72}$$

Tabelul VII.16. Valorile constantelor de echilibru din relaţiile VII.64-72 (după *J.Šefăk şi A.V. McCormick, 1999*).

Constanta	298 K	363 K
pK_w	13,9	12,2
pK_1^m	9,5	8,8
pK_2^m	12,6	11,9
pK_3^m	15,7	15,0
pK_4^m	18,8	18,1
pK_1^d	9,0	8,3
pK_2^d	10,7	10,0
pK_3^d	12,4	11,7
pK_4^d	14,1	13,4
pK_5^d	15,8	15,1
pK_6^d	17,5	16,8
pK_d^{ss}	20	20
pK_d^{as}	35	35

Deoarece speciile reprezentative în sistemele de lucru sunt: silicea dizolvată sub formă monomeră (H_4SiO_4), anionul tetrahidroxoaluminat monomer ($Al(OH)_4^-$) şi HO^- (sau H^+), de concentraţii cunoscute: m_s, m_a şi h (determinate analitic), concentraţiile celorlalte specii prezente în soluţie se pot exprima astfel:

$$[H^+] = \frac{K_w}{h} \tag{VII.73}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$[SiO_i(OH)^{-i}_{(4-i)}] = m_s.h^i.\alpha_i \text{ ; i=1;2;3;4} \qquad \text{(VII.74)}$$

$$[Si_2O_{(j+1)}(OH)^{-j}_{(6-j)}] = m_s^2.h^j.\beta_j \text{ ; j=1;2;3;4;5;6.} \qquad \text{(VII.75)}$$

$$[AlSiO_k(OH)^{-k}_{(7-k)}] = m_s.m_a.h^{(k-1)}.\gamma_k \text{ ; k=1;2;3;4.} \qquad \text{(VII.76)}$$

Semnificaţiile notaţiilor şi valorile parametrilor din relaţiile anterioare sunt redate în *tabelele VII.16;17*. Prin introducerea relaţiilor anterioare în bilanţul de masă a siliciului, aluminiului şi cationului M^+ (elementul formator de mineral) în faza lichidă, se obţin relaţiile funcţionale de echilibru utilizabile în predicţia cristalizării zeoliţilor din soluţii omogene:

$$[Si] = \sum_{i=0}^{4}[SiO_i(OH)^{-i}_{(4-i)}] + 2\sum_{i=0}^{6}[Si_2O_{(i+1)}(OH)^{-1}_{(6-i)}] + \sum_{j=1}^{4}[AlSiO_j(OH)^{-j}_{(7-j)}] \qquad \text{(VII.77)}$$

$$[Al] = [Al(OH)^-_4] + \sum_{j=1}^{4}[AlSiO_j(OH)^{-j}_{(7-j)}] \qquad \text{(VII.78)}$$

$$[M^+] = [HO^-] + \sum_{i=1}^{4} i.[SiO_i(OH)^{-i}_{(4-i)}] + \sum_{i=1}^{6} i.[Si_2O_{(i+1)}(OH)^{-i}_{(6-i)}] + \sum_{j=1}^{4} j.[AlSiO_j(OH)^{-j}_{(7-j)}]$$

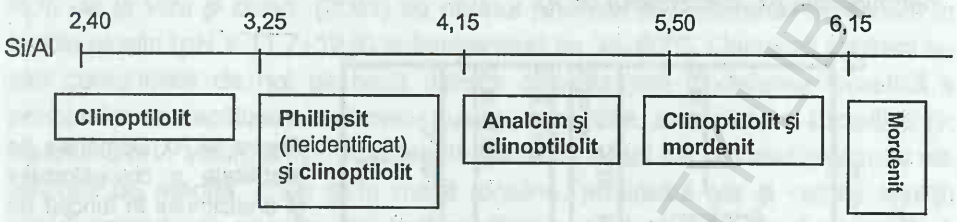
Tabelul VII.17. Semnificaţiile şi valorile parametrilor din relaţiile VII.73-76 (după *J.Šefčik şi A.V.McCormick, 1999*).

Parametrul	Definiţie	298 K	363 K
α_1 (M^{-1})	K_1^m/K_w	$2,5.10^4$	$2,5.10^3$
α_2 (M^{-2})	$(K_1^m.K_2^m)/(K_w)^2$	$5,0.10^5$	$5,0.10^3$
α_3 (M^{-3})	$(K_1^m.K_2^m.K_3^m)/(K_w)^3$	$8,0.10^3$	8,0
α_4 (M^{-4})	$(K_1^m.K_2^m.K_3^m.K_4^m)/(K_w)^4$	$1,0.10^{-1}$	$1,0.10^{-5}$
β_o (M^{-1})	K_d^{ss}	$2,0.10^1$	$2,0.10^1$
β_1 (M^{-2})	$(K_d^{ss}.K_1^d)/K_w$	$1,6.10^6$	$1,6.10^5$
β_2 (M^{-3})	$(K_d^{ss}.K_1^d.K_2^d)/(K_w)^2$	$2,5.10^9$	$2,5.10^7$
β_3 (M^{-4})	$(K_d^{ss}.K_1^d.K_2^dK_3^d)/(K_w)^3$	$8,1.10^{10}$	$8,1.10^7$
β_4 (M^{-5})	$(K_d^{ss}.K_1^d.K_2^dK_3^d.K_4^d)/(K_w)^4$	$5,1.10^{10}$	$5,1.10^6$
β_5 (M^{-6})	$(K_d^{ss}.K_1^d.K_2^dK_3^d.K_4^d.K_5^d)/(K_w)^5$	$6,6.10^8$	$6,6.10^3$
β_6 (M^{-7})	$(K_d^{ss}.K_1^d.K_2^dK_3^d.K_4^d.K_5^d.K_6^d)/(K_w)^6$	$1,7.10^5$	$1,7.10^1$
γ_1 (M^{-1})	K_d^{as}	$3,5.10^1$	$3,5.10^1$
γ_2 (M^{-2})	$(K_d^{as}.K_1^m)/K_w$	$8,8.10^5$	$8,8.10^4$
γ_3 (M^{-3})	$(K_d^{as}.K_1^m.K_2^m)/(K_w)^2$	$1,8.10^7$	$1,8.10^5$
γ_3 (M^{-4})	$(K_d^{as}.K_1^m.K_2^m.K_3^m)/(K_w)^3$	$2,8.10^5$	$2,8.10^2$

Pentru evaluarea condiţiilor critice de nucleaţie a clinoptilolitului, heulanditului şi analcimului, consideraţiile modelului prezentat anterior au fost aplicate ţinând cont de limitele de variaţie a parametrilor fizico-chimici operaţionali corespunzători variantelor experimentale studiate. După datele

BCU ASTRU CENTRAL UNIVERSITAR LIBRARY

noastre, cristalizarea zeoliţilor în sistemele sticlă vulcanică / soluţie studiate se realizează la valori ale raportului Si/Al = 2,4÷6,2. În funcţie de valoarea raportului Si/Al, succesiunea probabilă de cristalizare a zeoliţilor este următoarea:



Această succesiune de cristalizare a zeoliţilor nu are caracter net, deoarece fluctuaţiile manifestate de $[SiO_{2(aq)}]$ şi $[Al^{3+}_{(aq)}]$ (cel puţin până la stabilirea stării staţionare), procesele de transzeolitizare şi diferenţele de stabilitate a zeoliţilor în funcţie de natura cationilor de schimb pot modifica ordinea de formare a zeoliţilor. Conform rezultatelor noastre, este posibil în limitele raportului Si/Al = 2,40÷3,25 şi Si/Al = 5,50÷6,15, pentru valori ale parametrilor de lucru: K/Al =1,60 ÷1,70; K/Si = 0,30÷0,50 şi K/Na = 4,0÷5,0, să se formeze predominant K-clinoptilolit simultan cu (K,Na)-clinoptilolit. În afara acestor domenii, formele cu potasiu ale clinoptilolitului sunt instabile şi se transformă (probabil prin procese schimb ionic) în forme Na-clinoptilolit, Ca-clinoptilolit sau (Na, Ca)-clinoptilolit, sau suferă procese de transzeolitizare cu formare de analcim (posibil şi mordenit). În celelalte domenii, precipită predominant Na-clinoptilolit (sau forme mixte cu Na^+ cation de schimb dominant) în modulul de lucru 1, respectiv Ca-clinoptilolit (sau forme mixte cu Ca^{2+} cation de schimb dominant) în modulul de lucru 2. Proiecţia datelor experimentale proprii în câteva dintre diagramele de stablitate a mineralelor zeolitice (*figurile VII.69;70;71*) confirmă parţial succesiunea de cristalizare a zeoliţilor în sistemele studiate de noi şi consideraţiile anterioare. De asemenea, aceste rezultate sunt în bună măsură concordante cu datele existente în literatura de specialitate (*R.M.Barrer, 1982; M.Kawano şi K.Tomita, 1997; D.Zhao et al., 1997; 1998; P.P.E.A. de Moor et al., 1999; S.A.Bagshaw şi F.Testa, 2001; A.F.Gualtieri, 2001; S.Yang et al., 2001; H.Tanaka et al., 2003*).

VII.5-9.5. Evoluţia quasi-staţionară a sistemului sticlă vulcanică –soluţie – neominerale

În acest stadiu, o reprezentare cantitativă a evoluţiei globale a sistemului sticlă vulcanică / soluţie este extrem de dificil de realizat. Procesele majore, cu evoluţii asincrone şi competitive: (**1**) dizolvarea sticlei vulcanice; (**2**) dizolvarea unora dintre produşii de neoformaţie; (**3**) precipitarea şi cristalizarea unor noi

faze minerale. Pe ansamblu, procesul de alterare ar putea fi reprezentat sub forma unor secvenţe de reacţii ciclice prin intermediul cărora se realizează o redistribuire a componentelor chimice între sticla vulcanică nealterată, soluţie şi neominerale *(v. subcapitolul VII.4)*.

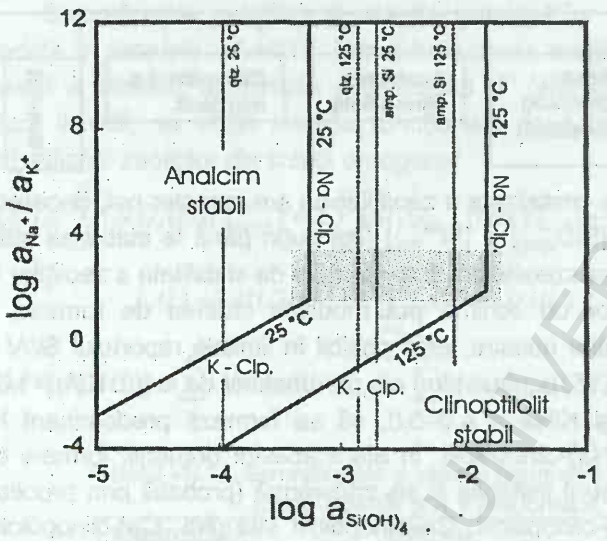


Figura VI.70. Domeniile de stabilitate a clinoptilolitului şi analcimului în funcţie de activităţile termodinamice ale silicei dizolvate, Na^+, K^+ şi temperatură (după *R.T. Wilkin şi H.L.Barnes, 1998*). Pe diagramă este marcată zona de proiecţie a datelor noastre experimentale. Comentarii – *figura VII.69*.

Dizolvarea sticlei vulcanice. În acest stadiu de alterare, procesele de dizolvare a sticlei vulcanice riolitice sunt mult mai lente, datorită, pe de o parte restricţiile de ordin cinetic şi efectele inhibitoare şi, pe de altă parte, evoluţiei lente a proceselor de levigare a Al şi Si din structura sticlei vulcanice. Comparativ cu alterarea în condiţii dinamice, cea în sistem închis şi condiţii statice indică pentru dizolvarea sticlei vulcanice riolitice o stagnare relativă sau o evoluţie aparent retrogradă.

Dizolvarea mineralelor de neoformaţie. După cum indică datele experimentale, atât cele proprii, cât şi cele din literatură, procese caracteristice ale acestui stadiu de alterare a sticlei vulcanice riolitice sunt: transzeolitizările (clinoptilolit; heulandit; mordenit → analcim; clinoptilolit ↔ heulandit), transformările smectite ↔ illite şi transformările zeolit → feldspat. În capitolele II-V (*volumul II*) şi în subcapitolele anterioare am arătat că aceste procese se desfăşoară în regim competitiv, iar secvenţele de reacţie sunt cuplate între ele.

Discuţii

1. *N.Petrova* şi *G.N.Kirov* (1995) au comunicat sinteza phillipsitului având ca precursor sticlă vulcanică dacitică, în soluţii alcaline 2 N (NaOH + KOH = 2:1) la temperatura de 95°C. În acest caz, formarea phillipsitului este favorizată de

valoarea relativă mică a raportului Si/Al (1,8÷2,4, valoare insuficientă pentru a iniţia formarea zeoliţilor din seria clinoptilolit-heulandit) şi de un timp de reacţie mic. De asemenea, mediul alcalin asigură o stabilizare relativă a phillipsitului. *R.V. de la Villa şi colab.* (2001) au obţinut phillipsit prin alterarea bentonitei în mediu alcalin (pH = 11,7÷12,6) la temperaturi de 35÷90°C. Concluzii similare au fost comunicate de noi pe baza datelor obţinute prin modelarea teoretică a proceselor de zeolitizare a sticlelor vulcanice riolitice, andezitice şi bazaltice (*v. capitolele II-V, volumul II*). Studiile ulterioare au arătat că, la valori mai mari ale timpului de reacţie, chiar şi în medii alcaline, phillipsitul (ca şi ceilalţi zeoliţi) suferă procese de alterare sau transzeolitizare, evident cu o viteză mai redusă decât în medii acide şi neutre (*R.Rinaldi et al., 1975; R.L.Danahoe şi J.C.Liou, 1985; R.L.Sheppard şi J.J.Fitzpatrick, 1989; E.Passaglia et al., 1990; M.Kawano şi K.Tomita, 1997; R.V.de la Villa et al., 2001*).

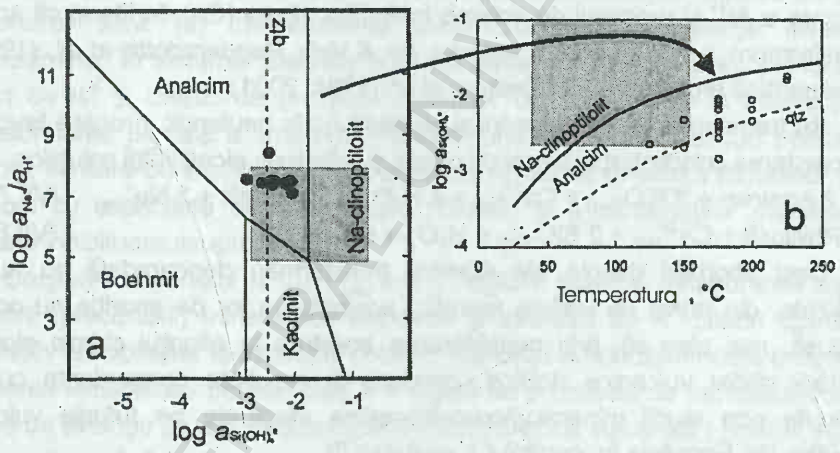


Figura VII.71. Domeniile de stabilitate a Na-clinoptilolitului în funcţie de activităţile termodinamice ale silicei dizolvate, Na^+ şi K^+ la temperatura de 175°C, respectiv în funcţie de activitatea termodinamică a silicei dizolvate şi temperatură (punctele de pe diagramă – după *R.T.Wilkin şi R.T.Barnes, 2000*). Pe diagramă este figurată zona de proiecţie a datelor experimentale proprii. Conform datelor noastre, transformarea Na-clinoptilolitului în analcim este ireversibilă, fiind favorizată de creşterea raportului Na^+/H^+ şi a temperaturii. Nu sunt excluse nici transformările celor doi zeoliţi (Na-clinoptilolitul şi analcimul) în caolinit, însă nici datele noastre şi nici cele existe în literatură nu pot argumenta în mod satisfăcător această ipoteză. În opinia noastră, dacă aceste transformări sunt posibile, realizarea lor necesită două etape: în prima etapă are loc transformarea zeoliţilor respectivi în feldspat potasic (v. *capitolul IV, volumul II*), iar în etapa a doua are loc tranformarea feldspatului în caolinit. Referitor la aceste transformări trebuie făcută şi următoarea precizare: tranformarea analcimului în caolinit este ireversibilă, în timp ce transformarea clinoptilolitului în caolinit ar putea fi reversibilă.

În raport cu materialul de start şi condiţiile noastre de lucru, formarea phillipsitului este la fel de probabilă ca şi a clinoptilolitului, însă stabilitatea philipsitului este mult prea mică, ceea ce determină transformarea rapidă a acestuia în heulandit sau în (Ca, Na)-clinoptilolit. Din acest punct de vedere, în condiţiile noastre de lucru, phillipsitul apare ca o fază „intermediară" la transformarea sticlei vulcanice riolitice în zeoliţi din seria clinoptilolit-heulandit. Dacă se admite transformarea feldspatului plagioclaz în heulandit, atunci se poate admite şi transformarea acestuia în phillipsit, deoarece termodinamic cele două procese au probabilităţi sensibil apropiate.

2. Variaţiile $[Al^{3+}_{(aq)}]$, $[H^{+}_{(aq)}]$, $[Na^{+}_{(aq)}]$, $[K^{+}_{(aq)}]$ şi $[Ca^{2+}_{(aq)}]$, respectiv corelaţiile dintre aceste elemente, coroborate cu rezultatele studiilor efectuate pe fazele solide rezultate din alterarea sticlei vulcanice riolitice indică posibilitatea realizării unor transformări interesante:

(**a**) transformarea heulanditului în clinoptilolit, prin cuplajul dintre procesul de levigare a Al^{3+} şi procesul de schimb ionic (Na, K) ↔ (Ca); în literatură această transformare a fost sugerată anterior de *K.Vala Ragnarsdottir et al.* (1996) şi argumentată teoretic de *E.H.Oelkers et al.* (1994; 2001);

(**b**) transformarea analcimului şi phillipsitului în heulandit, procese favorizate de creşterea concentraţiei silicei dizolvate şi scăderea alcalinităţii soluţiilor:

$$2\ \text{Analcim} + 3\ SiO_{2(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} + 4\ H_2O \rightarrow \text{Heulandit} + 2\ Na^{+}_{(aq)} \quad \text{(VII.79)}$$

$$\text{Phillipsit} + Ca^{2+}_{(aq)} + 2\ SiO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow \text{Heulandit} \quad \text{(VII.80)}$$

Deşi abordări directe ale acestor transformări deocamdată nu au fost realizate, din punct de vedere teoretic, posibilitatea lor de apariţie nu poate fi exclusă, mai ales că, prin considerarea acestora la bilanţul chimic global al alterării sticlei vulcanice riolitice, conduce la rezultate concordante cu cele obţinute prin studii mineralogico-petrografice efectuate pe tufurile vulcanice zeolitice din România (v. *capitolul X, volumul II*).

O serie de studii indică posibilitatea formării heulanditului pe seama feldspaţilor:

$$CaAl_2Si_2O_8 + 5H_4SiO_{4(aq)} \Leftrightarrow CaAl_2Si_7O_{18}.6H_2O + 4H_2O_{(aq)} \quad \text{(VII.81)}$$

(*anortit*) (*heulandit*)

D.G.Towell şi A.Basu (2002) au determinat pentru echilibrul dintre feldspatul plagioclaz şi heulandit, la 25°C şi presiunea de 1 bar, o valoare a constantei de $10^{-10,25}$. Un exces de silice în soluţie favorizează termodinamic alterarea plagioclazului la heulandit. Datele teoretice comunicate de autorii menţionaţi nu au fost confirmate de studii experimentale directe asupra acestei reacţii. De asemenea, studiile efectuate de noi asupra echilibrului feldspat / soluţie (*capitolul VII, volumul II*) nu au evidenţiat cu certitudine posibilitatea formării zeoliţiilor prin

alterarea feldspaţilor. Ideea însă nu este lipsită de importanţă. În opinia noastră, o astfel de transformare este blocată cinetic şi puternic concurată de caolinitizarea şi montmorillonitizarea feldspaţilor. Dacă reacţia ar avea loc prin intermediari fixaţi la interfaţa feldspat / soluţie, atunci zeolitizarea ar fi favorizată deoarece, în acest caz, formarea zeolitului se realizează în stratul pelicular pe granulele de feldspat fără a mai fi necesară levigarea componenţilor chimici în soluţie. Aici însă nu se poate face încă o diferenţă clară între două posibilităţi de formare a zeoliţilor: prima – cea descrisă anterior; a doua – aproape la fel de probabilă ca şi prima, presupune precipitarea montmorillonitului pe granula de feldspat urmată de transformarea acestuia în heulandit (*R.L.Danahoe şi J.C.Liou, 1985; R.V.de la Villa et al., 2001; D.G.Towel şi A.Basu, 2002*).

4. Între caolinit, smectite şi illite a fost evidenţiată o relaţie de transformare continuă, dependentă de tipul sistemului în care se realizează transformarea şi caracteristicile acestuia (v. *capitolul IV, volumul I*). În condiţiile noastre de lucru, importante sunt: (**a**) transformarea caolinitului în illit – reacţie favorizată termodinamic în sisteme deschise (condiţii dinamice) de creşterea pH-lui şi un aport de K^+ şi cinetic de prezenţa agenţilor de complexare la interfaţă; (**b**) transformarea parţială a smectitelor (montmorillonit) în illite, reacţie posibilă în condiţii similare celei anterioare, cu amendamentul că prezenţa metalelor grele (cationi cu capacitate de complexare ridicată) şi a carbonaţilor manifestă o acţiune inhibitoare asupra reacţiei.

Creşterea raportului $K^+_{(aq)}/H^+_{(aq)}$ are o acţiune puternic defavorabilă asupra formării (precipitării) mineralelor argiloase şi zeoliţilor cu K^+ cation dominant, respectiv precipitarea feldspatului potasic. Raportat la condiţiile noastre de lucru, formarea feldspatului potasic pare a fi legată de procesele de transzeolitizare în etapa de evoluţie „quasi-staţionară" a sistemului sticlă vulcanică / soluţie. Aceste observaţii explică într-un mod acceptabil formarea predominantă a formelor cu sodiu şi calciu ale zeoliţilor. Coroborarea datelor experimentale proprii cu cele existente în literatură a condus la ipoteza că formarea formelor potasice ale mineralelor argiloase şi ale feldspaţilor potasici ar fi posibilă la valori ale raportului $K^+_{(aq)}/H^+_{(aq)} \leq 0,25$, în intervalul de temperatură 0÷150°C, iar formarea zeoliţilor potasici ar fi posibilă la valori ale raportului $K^+_{(aq)}/H^+_{(aq)} \leq 0,65$, în acelaşi interval de temperatură. Creşterea temperaturii destabilizează fazele potasice, efectul fiind mult mai puternic în cazul zeoliţilor (v. *capitolele II-V, volumul II*). Aceste observaţii explică satisfăcător dezvoltarea formelor potasice ale mineralelor argiloase, feldspaţilor şi zeoliţilor în modulul de lucru 1, în condiţii dinamice. În condiţii statice, formele potasice se destabilizează prin iniţierea unor procese de transformare secundară.

Un alt factor extrem de important în stabilirea echilibrelor de transformare dintre caolinit, illite şi smectite, respectiv feldspat potasic, îl constituie activitatea termodinamică a silicei din sistem. Raportat la condiţiile noastre de lucru, pentru valori ale raportului $K^+_{(aq)}/H^+_{(aq)} < 2,5$, sunt stabile: caolinitul (pentru $[SiO_{2(aq)}] < 3,5$ mg/ml) şi smectitele (în special formele K; la $[SiO_{2(aq)}] > 3,5$ mg/ml). Illitele sunt relativ stabile la valori $K^+_{(aq)}/H^+_{(aq)} > 2,5$ şi $[SiO_{2(aq)}] > 3,5$ mg/ml. Pentru ambele module de lucru, domeniile de stabilitate relativă pentru caolinit, smectite şi illite sunt plasate între limitele de saturare a soluţiilor în calcedonie şi / sau silice amorfă. La valori $K^+_{(aq)}/H^+_{(aq)} > 4,5$ şi $[SiO_{2(aq)}] > 3$ mg / ml echilibrul dintre feldspat potasic, smectite şi illite este relativ stabil atât timp cât soluţia nu atinge valoarea limită de saturaţie în silice dizolvată.

Mecanismele propuse pentru procesele de alterare a sticlei vulcanice riolitice explică într-o manieră acceptabilă observaţiile experimentale şi concordă satisfăcător atât cu rezultatele altor studii din literatura citată, cât şi cu rezultatele studiilor chimico-minealogice efectuate asupra tufurilor vulcanice din România. De asemenea, considerarea acestor procese la bilanţul chimic al alterării sticlei vulcanice riolitice (*capitolul X, volumul II*) a condus la rezultate acceptabile. Desigur, sunt încă destule aspecte insuficient studiate, ceea ce face ca problema zeolitizării sticlelor vulcanice în condiţii diagenetice şi supergene şi formarea paragenezelor zeolitice să rămână deschisă pentru studiile ulterioare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VIII
STUDIUL INTERACŢIUNII FELDSPAT POTASIC / SOLUŢIE

VIII.1. Strategia experimentală

Strategia experimentală urmată la realizarea acestui studiu (*figura VIII.1*) a inclus următoarele etape: (1) caracterizarea chimico-mineralogică a probelor de lucru; (2) studiul interacţiunii feldspat potasic / soluţie în sistem deschis; (3) studiul interacţiunii feldspat potasic / soluţie în sistem închis; (4) studiul cristalizării lente a fazelor minerale din sistemele heterogene rezultate la alterarea feldspatului potasic în sistem închis şi în sistem deschis.

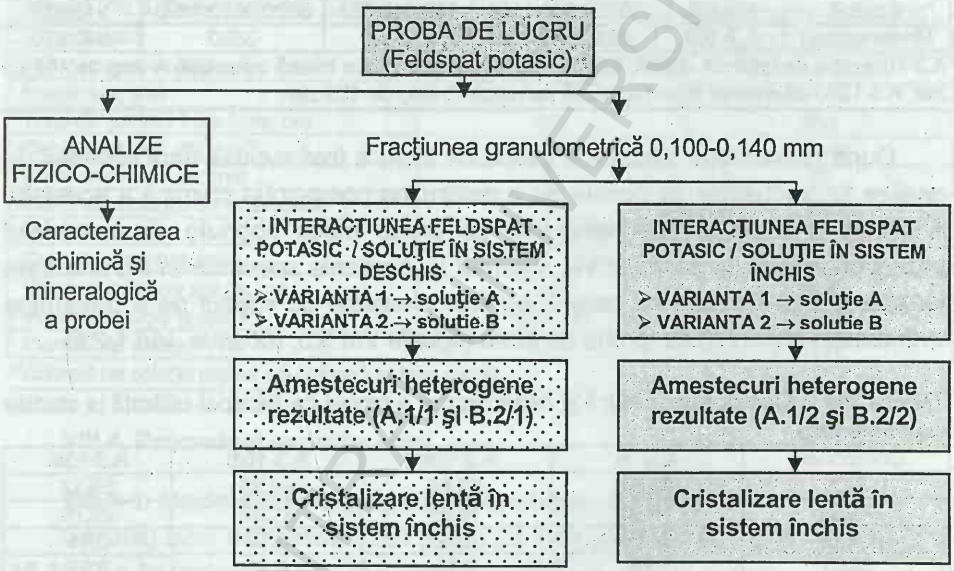


Figura VIII.1. Studiul interacţiunii feldspat potasic / soluţie - strategia experimentală.

Obiectivul studiului: (1) evaluarea contribuţiei alterării feldspatului potasic la procesul global de alterare a tufurilor vulcanice; (2) verificarea următoarelor ipoteze: (a) posibilitatea de transformare a clinoptilolitului şi analcimului în feldspat potasic; (b) posibilitatea participării feldspatului potasic la procese de zeolitizare (în special, formarea clinoptilolitului, heulanditului şi analcimului) în condiţii diagenetice şi supergene.

VIII.2. Probele de lucru

Pentru studiile experimentale s-au utilizat o probă de feldspat potasic obţinută prin amabilitatea domnului conf. dr. Dan Stumbea, Departamentul de Geologie-Geochimie, Universitatea „Al.I.Cuza" Iaşi.

Proba de feldspat potasic a fost mărunţită într-o moară cu bile model „FRITSCH" (35 minute la 800 turaţii / minut) şi apoi mojarată în mojar de agat (sub acetonă) cca 2 ore. Materialul obţinut a fost trecut printr-un set de site calibrate, pentru lucru (în ambele variante expermentale) fiind reţinută numai fracţiunea granulometrică 0,100÷0,140 mm.

Tabelul VIII.1. Analiza spectrală în IR a probei de feldspat utilizată în determinările experimentale şi a produselor sale de alterare.

Mineral	Proba	Vibraţii ale reţelei [cm^{-1}]		Vibraţii ale grupelor OH [cm^{-1}]	
		alungire	deformare	alungire	deformare
Feldspat	A.3-10	1130;1340;1480	435;550;640	1610;1665;1750	780; 900
Caolinit	A.3-10/c	1012;1038;1108	472;540;700	3620;3650;3695	915;933
Montmorillonit	A.3-10/k	1020;1040;1100	470;520	3630	840;920

A.3-10: proba de feldspat iniţială; A.3-10/c: determinat în proba tratată cu soluţie A timp de 155 de zile; A.3-10/k: determinat în proba tratată cu soluţie B timp de 155 zile.

După prelucrarea mecanică, proba de lucru a fost supusă unui complex de analize fizico-chimice cu scopul de a determina compoziţia chimică a acesteia. Analizele chimice au fost efectuate pe probe medii obţinute din materialul petrografic iniţial (*v. capitolul VII, volumul I)*. Analizele spectrale în IR, analizele termice şi prin difracţie cu raze X au fost efectuate cu scopul de a determina eventualele impurităţi din proba de lucru (*figurile VIII.3;5; tabelele VIII.1;2;5*).

Tabelul VIII.2. Compoziţia chimică şi mineralogică a probei de feldspat utilizată la studiile experimentale.

Component	A.3-10	A.3-10/a	A.3-10/b	A.3-10/c
SiO_2	65,86	63,64	62,35	60,12
Al_2O_3	18,55	19,85	21,18	25,76
Fe_2O_3	0,05	0,12	0,19	0,15
MgO	0,08	0,15	0,21	0,33
CaO	0,07	0,21	0,28	0,27
Na_2O	2,97	1,85	1,33	0,64
K_2O	12,28	13,70	14,09	12,03
H_2O	0,02	0,05	0,09	0,19
Σ	99,88	99,57	99,72	99,54
Ortoclaz	78,47	79,86	80,71	76,61
Albit	21,15	14,05	11,28	4,70
Anortit	0,58	1,62	0,76	0,60
Caolinit	-	4,31	7,15	17,63
Σ	100,20	99,84	99,90	99,54

A.3-10: proba iniţială; A.3-10/a: după 35 de zile timp de reacţie cu soluţia A; A.3-10/b: după 72 de zile timp de reacţie cu soluţia A; A.3-10/c: după 155 de zile de reacţie cu soluţia A.

Fazele lichide utilizate la studiul interacţiunii feldspat potasic / soluţie sunt similare cu cele utilizate la studiul interacţiunii sticlă vulcanică riolitică / soluţie.

VIII.3. Aparatura

Pentru studiul interacţiunii feldspat potasic / soluţie în sistem deschis s-a utilizat „autoclava monostrat" (*figura VI.4, capitolul VI, volumul II*). Parametrii de lucru ai instalaţiei sunt prezentaţi în *tabelul VIII.3.* În ambele variante de lucru au fost utilizate cantităţi aproximativ egale de feldspat potasic (*tabelul VIII.4*), iar în instalaţia experimentală fazele lichide au avut o circulaţie descendentă. Pentru studiul interacţiunii feldspat potasic / soluţie în sistem închis, s-a utilizat instalaţia din *figura VI.2* (*capitolul VI, volumul II*). Parametrii de lucru ai instalaţiei sunt prezentaţi în *tabelul VIII.4.*

Tabelul VIII.3. Detalii tehnice privind regimul de lucru al instalaţiei „autoclava monostrat".

Caracteristici	Varianta 1 (soluţia A)	Varianta 2 (soluţia B)
Temperatura de lucru; K	288,15÷298,65	293,15÷303,15
Presiunea; atm.	1	1
Timp de contact între faze; ore	456	468
Debitul soluţiei; cm^3 / oră	7,5817	5,9442
Diametrul coloanei; mm	30	30
Înălţimea stratului de fază solidă	18	16
Masa probei; g	19,6401	16,3212
Granulaţia probei; mm	0,100÷0,140	0,100÷0,140
Volumul iniţial de soluţie, ml	2000	2000
Volumul soluţiei finale, ml	1987,26	1982,07
Pierderi de soluţie* ; ml	12,74	17,93

*Volumul de soluţie reţinut pe coloană în faza solidă.

VIII.4. Procedeul experimental

VIII.4-1. Modelarea experimentală în sistem deschis

Cantităţi bine determinate din proba de feldspat (19,6401 g în varianta 1 şi 16,3812 g în varianta 2) au fost introduse fără pierderi în autoclava monostrat. Pentru ambele variante de lucru, aproximativ la jumătate din înălţimea fazei solide din autoclavă, a fost plasat un strat subţire din vată minerală, pentru a se evita tasarea şi cimentarea fazei solide în timpul experimentului. În acest mod s-a încercat realizarea unui debit aproximativ constant de soluţie (cca 7,5 cm^3 / oră, în varianta 1 şi cca 5 cm^3 / oră în varianta 2) prin stratul de probă solidă. Presiunea de lucru în instalaţie a fost de 1 atm., iar variaţiile de temperatură nu au depăşit ± 5°C faţă de temperatura camerei. La aceşti parametri de lucru, timpul de contact dintre soluţie şi proba de feldspat a fost de 456 ore în varianta 1, respectiv 468 ore în varianta 2. În ambele module de lucru s-au introdus volume egale de soluţie (2500 cm^3). Pierderile de soluţie datorate retenţiei în faza solidă la sfârşitul experimentului au fost de 12,74 cm^3 în varianta 1, respectiv 17,93 cm^3 în varianta 2.

Tabelul VIII.4. Parametri de lucru ai instalaţiei utilizată la modelarea experimentală a interacţiunii feldspat potasic / soluţie în sistem închis.

Specificaţii	Varianta 1 (soluţia A)	Varianta 2 (Soluţia B)
Proba, g	14,2891	17,0035
Granulaţia probei, mm	0,100÷0,140	0,100÷0,140
Soluţie, ml	800	800
T, °C	18÷175	18÷175
p, atm.	1	1
Timp de contact, ore	756	768
pH sol. iniţială[3]	5,47	8,22

Pe toată durata de desfăşurare a experimentelor a fost urmărită continuu temperatura în stratul de fază solidă, respectiv în soluţiile colectate în blazul autoclavei. Cu ajutorul senzorilor electrochimici adecvaţi, montaţi la blazul instalaţiei, au fost măsuraţi direct o serie de parametri fizico-chimici: pH, E_h, concentraţiile unor specii chimice din soluţie (K^+; Al^{3+}; Fe^{3+} etc.). Pentru efectuarea analizelor pe soluţiile de lucru după trecerea prin faza solidă, la intervale de timp prestabilite, din soluţiile colectate în blazul autoclavei au fost colectate probe prin intermediul unui dispozitiv special (*figura VI.5*), fără a fi necesară demontarea instalaţiei şi perturbarea regimului de lucru. După terminarea experimentului atât fazele solide, cât şi soluţiile colectate, au fost supuse analizelor fizico-chimice.

VIII.4-2. Modelarea experimentală în sistem închis

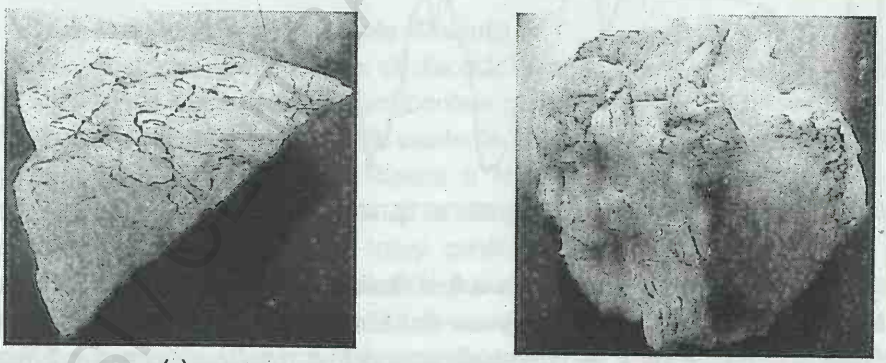
Pentru ambele variante experimentale s-a utilizat acelaşi tip de fază solidă, cu granulaţie identică (0,100÷0,140 mm) şi în cantităţi aproximativ egale (14,2891 g varianta 1 şi 17,0036 g varianta 2). După montarea etanşă a instalaţiei (fixarea senzorilor electrochimici, a termometrului, agitatorului mecanic şi a pâlniei picurătoare – *figura VI.2*) şi vidarea slabă a microreactorului (prin legarea la trompa de apă 15÷20 minute), cele două faze au fost aduse în contact prin transferarea soluţiei de lucru din pâlnia picurătore în microreactor. Pentru ambele variante experimentale s-a utilizat acelaşi volum de soluţie (800 cm^3). La intervale de timp prestabilite au fost determinate direct valorile pH-lui şi E_h-lui şi au fost extrase probe de soluţie din microreactor (cu ajutorul dispozitivului tip „seringă"; 20÷25 cm^3), în care s-au determinat anumiţi componenţi (silicea dizolvată; Al^{3+} şi K^+ levigaţi în soluţie).

Omogenizarea amestecului heterogen din microreactor s-a realizat cu ajutorul unui agitator magnetic şi a unui agitator mecanic. Încălzirea microreactorului s-a efectuat cu ajutorul unei plite electrice şi cu o manta de încălzire electrică prevăzută cu regulator de temperatură.

Tabelul VIII.5. Analiza prin difracţie cu raze X a probei de feldspat şi a produselor sale de alterare în sistem deschis.

Iniţial A.3-10		Varianta 1 (soluţia A)						Varianta 2 (soluţia B)					
		A.3-10/a		A.3-10/b		A.3-10/c		A.3-10/d		A.3-10/g		A.3-10/k	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
7,15	2	14,42	3	13,84	3	7,13	10	9,92	10	9,91	10	9,99	10
6,42	3	0,08	1	10,15	1	4,52	8	4,93	7	7,16	5	4,87	3
4,52	1	7,18	5	7,13	10	4,19	8	4,43	9	4,96	6	3,63	9
4,23	5	6,54	1	5,20	3	3,88	1	3,85	6	4,43	2	3,34	10
4,06	5	5,02	2	4,72	3	3,59	9	3,70	6	3,86	8	3,06	2
3,85	3	4,26	10	4,23	10	3,34	10	3,46	4	3,70	8	2,88	2
3,57	3	3,87	1	3,87	2	3,13	1	3,31	1	3,57	5	2,65	1
3,34	10	3,58	5	3,57	9	2,57	5	3,19	10	3,45	2	2,57	8
3,20	10	3,34	4	3,33	9	2,48	5	2,97	2	3,32	10	2,46	3
2,98	5	3,20	5	3,17	1	2,34	6	2,84	3	3,19	3	2,13	6
2,87	2	2,99	1	2,57	8	2,28	5	2,78	2	2,98	2	2,02	7
2,57	3	2,57	3	2,50	8	2,13	3	2,55	2	2,85	2	1,68	2
2,47	4	2,49	2	2,35	8	1,88	5	2,48	1	2,78	2	1,62	4
2,14	4	2,37	3	2,28	7	1,81	4	2,37	2	2,56	1	1,52	3
2,05	3	2,31	2	2,11	1	1,66	6	2,12	4	2,49	1	1,41	2
1,90	2	1,66	2	1,99	5	1,60	2	1,99	10	2,38	6	-	-
1,84	6	1,62	1	1,81	3	1,54	6	-		2,12	5	-	-
1,79	2	1,54	2	1,66	6	1,48	4	-		1,95	8	-	-
1,73	2	1,48	2	1,62	2	1,45	1	-		1,73	2	-	-
1,68	3	1,46	1	1,53	5	-	-	-		1,65	2	-	-
1,55	3	-	-	1,48	5	-	-	-		1,59	5	-	-
1,47	3	-	-	-	-	-	-	-		1,51	3	-	-

A.3-10/a şi A.3-10/d: timp de reacţie 35 zile; A.3-10/b şi A.3-10/g: timp de reacţie 72 zile; A.3-10/d şi A.3-10/k: timp de reacţie 155 zile.



(a) (b)

Figura VIII.2. Granule de feldspat alterate prin modelare experimentală în sistem deschis: (a) varianta 1; (b) varianta 2. În primul caz se observă o alterare de-a lungul fracturilor în masa granulei şi la nivelul muchiilor. În al doilea caz, procesul de alterare este mai avansat afectând zone importante din masa granulei. Marcarea zonelor de atac pe granulele de feldspat s-a realizat prin tratare cu reactivi de culoare specifici produşilor de alterare (benzdină; albastru de metilen şi verde malachit; procedeul de lucru – după *N. Anastasiu, 1974*; *D.Bulgariu şi T.Gavriloaiei, 1996*).

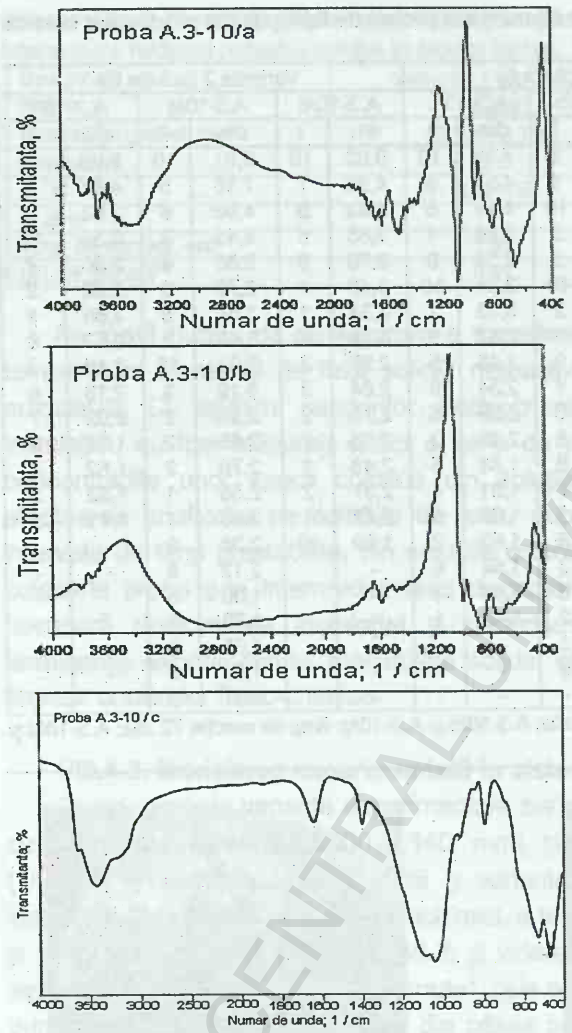


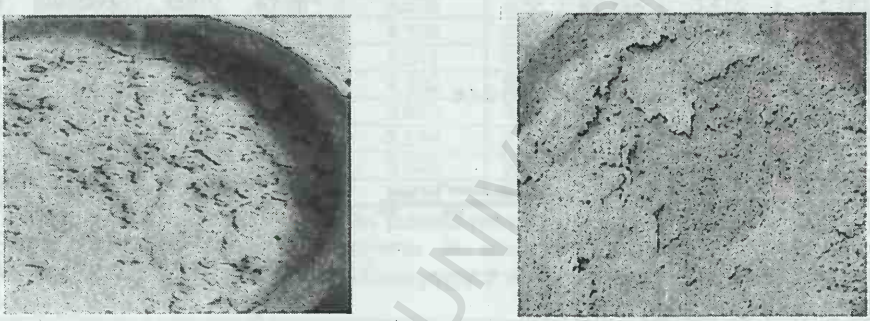
Figura VIII.3. Spectrele de IR pentru produsele de alterare a feldspatului potasic (ortoclaz) în sistem deschis, varianta 2. Alterarea feldspatului potasic are loc progresiv, produşii principali ai alterării fiind caolinitul şi montmorillonitul. Alături de aceştia au mai fost identificaţi oxihidroxizi de aluminiu şi silice amorfă (probabil şi opal). Fazele zeolitice nu au fost identificate printre produşii de alterare. Notaţii – *tabelul VIII.5.*

Regimul termic în microreactor a fost realizat în modul următor: temperaura a fost programată să crească progresiv (cu 15÷20°C / oră) până la valorile limită indicate în *tabelul VIII.4*, temperatură care a fost menţinută cca 1 oră (cu o eroare de ± 5°C). După acest tratament termic, microreactorul a fost lăsat să se răcească lent până la temperatura camerei. Într-un interval de 12 ore s-a procedat la 2÷3 cicluri de încălziri şi răciri ale amestecului heterogen din microreactor, urmat de un interval de 12 ore în care amestecul din microreactor a fost lăsat în repaus la temperatura camerei. Acest tratament a fost efectuat timp de 756 de ore pentru varianta 1 şi 768 ore pentru varianta 2. Pentru cazurile

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

când s-a lucrat la temperaturi > 50°C, senzorii electrochimici au fost scoşi de pe instalaţie. După terminarea experimentului atât fazele solide, cât şi soluţiile colectate au fost supuse analizelor fizico-chimice.

Amestecurile heterogene solid / lichid, provenite din modelarea experimentală în ambele variante, au fost transferate în cristalizoare şi lăsate să cristalizeze lent. Periodic, din fazele lichide şi cele solide au fost prelevate probe pe care s-au efectuat analizele chimice şi fizico-chimice prevăzute în strategia experimentală. Datele prezentate în acest subcapitol cuprind observaţiile şi rezultatele pentru un interval de timp de 134 zile din momentul transferării amestecului heterogen în cristalizoare.



(a) (b)

Figura VIII.4. Produşi de alterare ai feldspatului potasic în sistem deschis: varianta 1 (a) şi varianta 2 (b).

VIII.5. Rezultate experimentale. Discuţii

În acest capitol ne-am propus să discutăm mecanismele posibile de alterare a ortoclazului pe baza datelor experimentale proprii (*tabelele VIII.1;2;6;7*; *figurile VIII.2;3;4;5;6*), comparativ cu datele existente în literatură. O atenţie deosebită a fost acordată posibilităţii de participare a feldspatului potasic la procese de zeolitizare în condiţii diagenetice şi supergene. Deşi această ipoteză este susţinută de o serie de studii, totuşi confirmările directe ale unei astfel de transfomări nu sunt concludente. Din punct de vedere teoretic, zeolitizarea feldspatului potasic ar putea avea loc în condiţii diagenetice şi puţin probabil în condiţii supergene. Conform datelor existente, mai susceptibili la astfel de transformări ar fi feldspaţii plagioclazi. Însă, nici în acest caz datele nu sunt suficient de solide pentru a ne permite o generalizare.

Analizele chimice şi fizico-chimice indică o alterare progresivă a feldspatului potasic, cu viteze şi extinderi mai mari în cazul variantei experimentale 2, produşii finali ai alterării fiind reprezentaţi în principal prin caolinit şi montmorillonit. Alături de aceştia, au mai fost identificaţi oxihidroxizi de aluminiu,

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

oxihidroxizi de fier (numai pentru cazul sistemelor în care a fost utilizată soluţia B). În nici una dintre probele solide finale analizate, indiferent de varianta de lucru, nu a fost determinată prezenţa zeoliţilor.

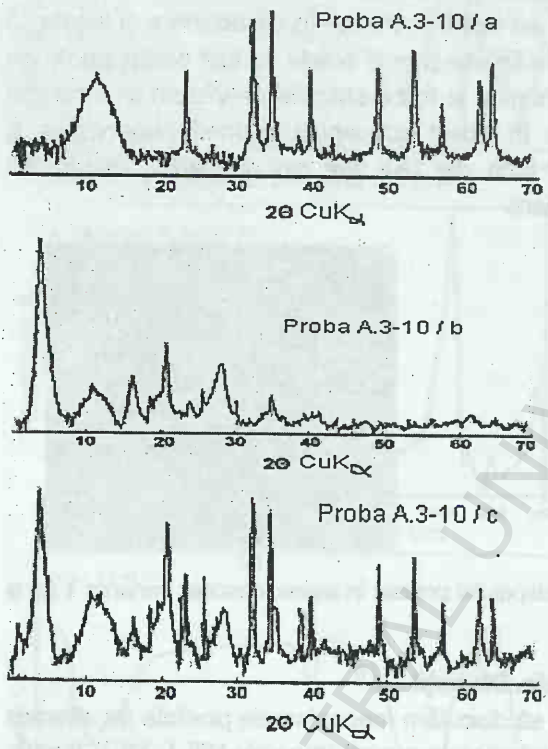


Figura VIII.5. Spectrele de difracţie cu raze X pentru produşii de alterare ai feldspatului potasic în sistem deschis – varianta 2 (soluţia B). Este evidenţiată prezenţa caolinitului, montomorillonitului, oxihidroxizilor de aluminiu, oxihidroxizilor de fier (sporadic), geluri de silice. Notaţii – *tabelul VIII.5.*

Valorile raportului Si/Al şi conţinutul de cationi alcalini, conform modelelor de prognoză curente, indică posibilitatea formării zeoliţilor (teoretic clinoptilolit şi analcim – *capitolul VII*), experimental însă nu au fost identificaţi zeoliţi printre produsele de alterare a ortoclazului. În acest sens se pot formula două ipoteze:

1. În intervalul de variaţie a parametrilor de lucru operaţionali nu se îndeplinesc condiţiile necesare formării zeoliţilor prin alterarea ortoclazului.

2. Este posibil să se formeze zeoliţi în primele stadii ale procesului de alterare, însă aceştia au o stabilitate mică în mediul de formare ceea ce ar determina solubilizarea şi transformarea lor în alte faze minerale.

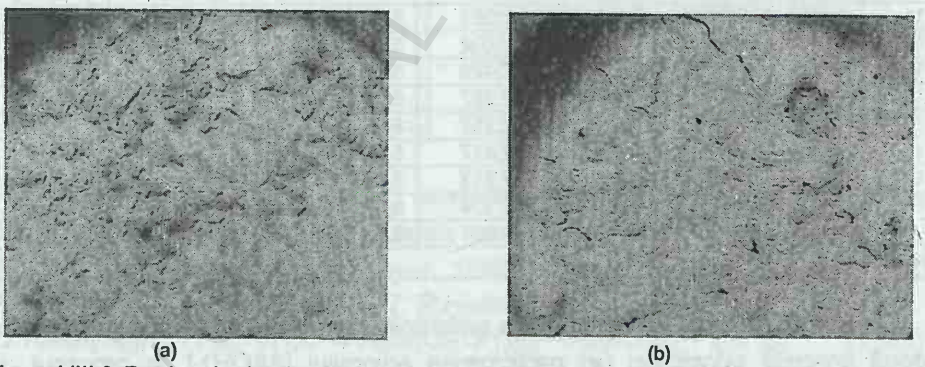
Coroborarea rezultatelor obţinute la alterarea ortoclazului cu cele obţinute la modelarea experimentală a interacţiunii sticlă vulcanică riolitică / soluţie aduc un plus de consistenţă celei de a doua ipoteze. În plus, există în literatură studii care susţin, prin argumente indirecte, a doua ipoteză (v. *capitolul VII, volumul II*).

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul VIII.6. Variaţiile pH-lui, $[K^+_{(aq)}]$, $[Al^{3+}_{(aq)}]$ şi $[H_4SiO_{4(aq)}]$ în funcţie de timpul de reacţie la alterarea ortoclazului în sistem închis; temperatura de lucru: (22÷45) ±5°C.

Timp [ore]	Varianta 1 (soluţia A)				Varianta 2 (soluţia B)			
	pH[a]	$[K^+_{(aq)}]$[b]	$[Al^{3+}_{(aq)}]$[c]	$[H_4SiO_{4(aq)}]$	pH[a]	$[K^+_{(aq)}]$[b]	$[Al^{3+}_{(aq)}]$[c]	$[H_4SiO_{4(aq)}]$
0	5,47	1,570	0	0	8,22	85,480	0	0
2	5,11	1,237	-	-	7,43	84,519	-	-
4	4,52	2,076	-	-	6,96	81,152	-	-
6	4,20	4,505	-	-	6,78	81,560	0,529	-
8	4,26	5,476	-	0,425	6,61	81,874	0,836	-
10	4,73	7,677	0,627	0,780	6,30	82,505	1,104	-
12	4,88	9,381	0,805	1,322	5,94	82,801	1,619	0,918
24	4,95	9,850	1,493	1,647	5,85	86,077	2,123	1,094
36	4,81	10,084	2,080	2,117	5,92	89,932	3,588	1,214
48	4,68	12,516	3,528	2,835	5,88	87,896	3,475	1,767
60	4,32	13,459	4,724	4,198	5,73	84,400	4,700	2,379
84	4,25	13,680	6,065	4,611	5,59	85,164	5,044	3,581
96	4,12	13,800	6,307	4,302	5,35	85,611	5,802	4,705
108	3,95	13,544	6,880	3,875	5,17	85,785	6,511	5,914
120	3,70	14,007	7,057	3,519	5,40	85,908	6,835	5,988
132	4,06	14,446	7,238	3,302	5,72	85,980	6,820	5,641
144	4,19	14,703	7,394	3,065	5,66	86,044	6,829	5,607

[a]Determinări potenţiometrice. [b]Determinări potenţiometrice cu senzor K–selectiv (analist: *Laura Bulgariu*). [c]Determinări prin spectrofotometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS (analist: *D.Bulgariu*). Concentraţiile în mg/ml. $[H_4SiO_{4(aq)}]$, reprezintă suma formelor de speciaţie ale silicei în soluţie.



(a) (b)

Figura VIII.6. Produsele de alterare a feldspatului potasic în sistem închis – varianta 1 (a) şi varianta 2 (b).

Interpretarea rezultatelor experimentale, cu scopul de a evidenţia interdependenţele dintre procesele de levigare a diferitelor specii chimice din fazele solide, a avut la bază următoarele premize: (a) variaţiile înregistrate pentru valorile pH-lui, $[SiO_{2(aq)}]$, $[Al^{3+}_{(aq)}]$ şi $[K^+_{(aq)}]$ sunt rezultanta desfăşurării simultane a mai multor procese elementare: hidroliză (în soluţie şi la interfaţa feldspat / soluţie), precipitare şi coprecipitare (în soluţie şi la interfaţă), adsorbţie şi schimb

ionic, complexare şi procese redox; (**b**) procesele de levigare a speciilor chimice din fazele solide decurg sincron şi sunt intercondiţionate între ele (procese cuplate); (**c**) pentru interpretarea mecanismelor proceselor elementare este mai adecvată aproximaţia stării quasi-staţionare.

Tabelul VIII.7. Variaţiile pH-lui, $[Al^{3+}_{(aq)}]$, $[H_4SiO_{4(aq)}]_{total}$ şi $[H_4SiO_{4(aq)}]_{monomer}$ în funcţie de timpul de contact dintre faze la alterarea feldspatului potasic în sistem deschis.

Timp [zile]	Varianta 1 (soluţia A)				Varianta 2 (soluţia B)			
	pH[a]	$[Al^{3+}_{(aq)}]$[b]	$[H_4SiO_{4(aq)}]$ (total)	$[H_4SiO_{4(aq)}]$ (monomer)	pH[a]	$[Al^{3+}_{(aq)}]$[b]	$[H_4SiO_{4(aq)}]$ (total)	$[H_4SiO_{4(aq)}]$ (monomer)
0,25	5,47	0,797	-	-	8,22	-	-	-
0,50	4,06	1,685	-	-	6,71	-	-	-
1	3,52	2,876	-	-	5,59	-	0,557	0,2736
1,5	3,78	5,617	0,884	0,808	5,17	0,492	0,565	0,249
2	3,96	8,915	3,444	2,835	5,03	0,707	1,557	1,273
2,5	4,20	12,634	7,421	4,198	4,99	2,013	5,650	2,806
3	4,21	16,292	10,972	4,611	4,91	2,262	5,803	2,594
3,5	4,13	17,415	8,525	3,302	4,84	2,650	5,834	2,336
4	4,35	17,977	6,887	2,544	4,80	3,488	5,195	2,697
5	4,52	18,510	5,990	2,055	4,78	4,319	5,812	2,104
6	4,47	17,708	5,299	1,773	4,56	5,685	5,527	2,768
7	4,53	17,945	4,965	1,588	4,42	7,127	5,432	3,006
8	4,59	16,286	4,603	1,460	4,36	11,593	4,615	2,230
9	4,54	15,168	4,336	1,754	4,67	16,689	4,227	2,060
10	4,55	12,705	5,216	2,410	4,94	15,261	3,955	2,184
11	4,49	10,674	5,407	2,921	5,20	14,819	3,634	1,862
12	4,48	8,898	5,797	2,634	5,63	12,790	3,422	1,276
13	4,77	8,600	5,615	2,429	5,85	11,976	3,122	2,153
14	5,12	8,437	5,062	2,237	6,05	11,545	2,856	1,770
15	5,54	8,207	4,693	2,252	6,18	11,174	2,273	1,583
16	5,43	7,691	4,378	2,417	5,62	9,302	2,261	1,428
17	5,29	7,303	4,352	2,513	5,39	7,831	2,115	1,445
18	5,10	7,217	4,184	2,134	5,15	8,424	2,390	1,441
19	4,67	7,080	4,272	2,004	5,12	8,207	2,481	1,632

Notaţii – *tabelul VIII.6.*

Variaţiile $[Al^{3+}_{(aq)}]$ pot fi explicate satisfăcător ţinând cont de bilanţul chimic a două procese principale: (**a**) participarea anionului $[Al(OH)_4]^-$ la procesul de polimerizare a acidului silicic; (**b**) inhibarea procesului de levigare prin depunerea pe suprafaţa granulelor de feldspat a unor pelicule de oxizi, oxi-hidroxizi şi / sau hidroxizi, sau prin formarea unor complecşi superficiali cu diferite specii chimice din soluţie. Dintre speciile chimice prezente în soluţiile de lucru, anionii HPO_4^{2-} şi $H_2SiO_4^{2-}$ manifestă un efect de inhibare puternic asupra levigării aluminiului şi potasiului. În opinia noastră, aceasta constituie una dintre cauzele principale care determină comportarea diferenţiată a feldspaţilor potasici în sisteme închise şi în sisteme deschise.

Tabelul VIII.8. Datele termodinamice pentru câteva dintre procesele globale posibile de alterare a feldspaţilor potasici în condiţii supergene.

Echilibrul mineral; funcţia de echilibru	Log K_s	Ref.
½ $[Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2]_{(s)}$+$H^+_{(aq)}$+5/2$H_2O$→½ Caolinit +2$H_4SiO_{3(aq)}$+2$K^+_{(aq)}$	-3,54	1
2 Ortoclaz +2 $H^+_{(aq)}$ + 9 H_2O ⇆ Caolinit + 4 $H_4SiO_{4(aq)}$ + 2 $K^+_{(aq)}$ *2.log[$H_4SiO_{4(aq)}$] + log([$K^+_{(aq)}$] / [$H^+_{(aq)}$]) = - 1,93*	-0,65	2
2 Ortoclaz + 2 $H^+_{(aq)}$ + 2 H_2O ⇆ Calonit + 4 $SiO_{2(s)}$ + 2 $K^+_{(aq)}$ *2.log[$H_4SiO_{4(aq)}$] + log([$K^+_{(aq)}$] / [$H^+_{(aq)}$]) = + 1,17*	+ 2,41	2
3 Ortoclaz+2H_2O⇆ $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_{2(s)}$ + 6 $SiO_{2(s)}$ + 2 $K^+_{(aq)}$ + 2$HO^-_{(aq)}$ *5.log[$H_4SiO_{4(aq)}$] + 3.log([$K^+_{(aq)}$] / [$H^+_{(aq)}$]) = + 5,35*	- 7,74	2
$Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$ + 6$H^+_{(aq)}$ ⇆ 2 $H_4SiO_{4(aq)}$ + 2 $Al^{3+}_{(aq)}$ + H_2O	- 4,62	1
$Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$ + 7.H_2O ⇆ 2 $H_4SiO_{4(aq)}$ + 2 $[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$ + 2$H^+_{(aq)}$	- 18,70	1
$Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$ + 5.H_2O ⇆ 2 $H_4SiO_{4(aq)}$ + $Al(OH)_{3(s)}$	- 9,33	1
½.$Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$ + 3$H^+_{(aq)}$ ⇆ $SiO_{2(s)}$ + $Al^{3+}_{(aq)}$ + 2,5.H_2O	+ 1,70	1

Referinţe: (1) E.Yatsu, 1988; (2) din date experimentale proprii.

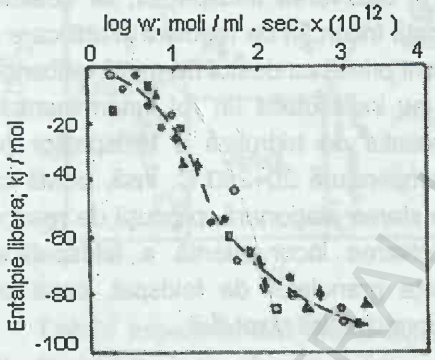


Figura VIII.7. Variaţia entalpiei libere Gibbs de reacţie în funcţie de viteza de hidroliză a feldspatului potasic. (•) date după *G.R.Holdren Jr. şi P.M. Speyer*, 1985; (o) date după *L.L. Stillings şi S.L.Brantley*, 1995; (□) date după *E.Busenberg şi C.V. Clemency*, 1976.

Din punct de vedere chimic, procesul global de hidroliză a feldspatului potasic poate fi redat prin următoarele ecuaţii de bilanţ (*L.Chou şi R.Wollast, 1984; G.R.Holdren Jr. şi P.M.Speyer, 1985; E.Yatsu, 1988; L.L.Stillings şi S.L. Brantley, 1995; R. Gout et al., 1997; R.Hellman, 1994; P.Fenter et al., 2003*):

2 $KAlSi_3O_{8(s)}$+2 $H^+_{(aq)}$+9H_2O ⇆ $Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$+4$H_4SiO_{4(aq)}$ + 2 $K^+_{(aq)}$ (VIII.1)
(*ortoclaz*) (*caolinit*)

2 $KAlSi_3O_{8(s)}$+2$H^+_{(aq)}$+2H_2O ⇆ $Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$+4$SiO_{2(s)}$ + 2 $K^+_{(aq)}$ (VIII.2)
(*ortoclaz*) (*caolinit*)

3 $KAlSi_3O_{8(s)}$+2H_2O ⇆ $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_{2(s)}$+6$SiO_{2(s)}$+2$K^+_{(aq)}$ + 2$HO^-_{(aq)}$ (VIII.3)

$Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$+6$H^+_{(aq)}$ ⇆ 2 $H_4SiO_{4(aq)}$+2$Al^{3+}_{(aq)}$ H_2O (VIII.4)

$Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$+7H_2O ⇆ 2$H_4SiO_{4(aq)}$+2 $[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$+ 2$H^+_{(aq)}$ (VIII.5)

$Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$+5H_2O ⇆ 2 $H_4SiO_{4(aq)}$ + $Al(OH)_{3(s)}$ (VIII.6)

½.$Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$ 3$H^+_{(aq)}$ ⇆ $SiO_{2(s)}$ + $Al^{3+}_{(aq)}$ + 2,5.H_2O (VIII.7)

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Datele termodinamice pentru câteva dintre procesele globale posibile de alterare a feldspaţilor potasici în condiţii supergene sunt prezentate în *tabelul VIII.8.*

Referitor la mecanismele de dizolvare a feldspaţilor, în literatura de specialitate există un volum impresionant de date, modele şi interpretări, în raport cu care rezultatele noastre sunt în bună concordanţă (*G.R.Holdren Jr. şi P.M. Speyer, 1985; E.Yatsu, 1988; P.Schweda, 1989; R.Hellman, 1994; L.L.Stillings şi S.L.Brantley, 1995; E.H.Oelkers şi J.Schott, 1995; S.L.Brantley şi L.L.Stillings, 1996; Y.Chen şi S.L.Brantley, 1997; M.A.Nugent et al., 1998; A.E.Blum şi L.L. Stilling, 1999; G.Berger et al., 2002; P.Fenter et al., 2003*). Una dintre problemele care este încă în discuţie şi în raport cu care opiniile cercetătorilor sunt împărţite, se referă la natura procesului determinant de viteză pentru hidroliza feldspaţilor. Literatura de specialitate consemnează două grupe de accepţiuni: una atribuie proceselor de interfaţă rolul determinant în dizolvarea feldspaţilor, iar cealaltă atribuie acest rol proceselor de difuzie. Există încercări de mediere şi unificare a celor două accepţiuni, care deocamdată sunt privite cu destul de multă reticenţă. În opinia noastră, procesele de interfaţă au indiscutabil un rol determinant în etapele de iniţiere şi propagare a procesului de hidroliză a feldspaţilor (v. *capitolul VII*), cel puţin în domeniul de temperatură 20÷250°C. Însă, odată cu apropierea sistemului feldspat / soluţie de starea staţionară, produşii de reacţie stabili sau metastabili (formaţi prin dizolvarea incongruentă a feldspaţilor) acoperă discontinuu şi incoerent suprafaţa granulelor de feldspat, ceea ce determină un control aparent al difuziei asupra cineticii dizolvării.

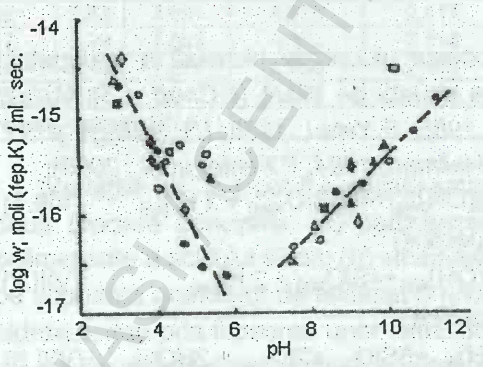


Figura VIII.8. Variaţia vitezei de hidroliză a feldspatului potasic în funcţie de pH. (•) date după *G.R. Holdren Jr. şi P.M.Speyer*, 1985; (o) date după *L.L.Stillings şi S.L. Brantley*, 1995; (□) date după *E. Busenberg şi C.V.Clemency*, 1976.

Produşii finali ai alterării feldspatului potasic, în domeniul de variaţie a parametrilor operaţionali (*tabelele VIII.7;8;9*), sunt reprezentaţi prin caolinit şi montmorillonit (*figurile VIII.2-6; tabelele VIII.1;2;5*). Cu o pondere mai redusă apar şi depuneri de silice amorfă şi oxi-hidroxizi de aluminiu (gibbsit). Procesele

globale de alterare sunt favorizate de medii acide (*tabelele VIII.6;6; figura VIII.8*) şi circulaţia continuă a soluţiilor (în sistem deschis). În prima etapă a transformării (cca 150 zile timp de reacţie), are loc levigarea aluminiului şi potasiului, iar din soluţie se depune un amestec de caolinit şi montmorillonit. Depunerile de silice apar numai în cazul unor fluctuaţii bruşte de pH sau temperatură. După un timp de reacţie mai lung (> 220 zile), în produşii de transformare predomină caolinitul. După datele existente până în prezent, se pare că mediul acid este mai favorabil alterării feldspatului potasic, comparativ cu cel alcalin, observaţie susţinută de vitezele de reacţie mai mari şi valorile potenţialului termodinamic Gibbs mai negative pentru procesele care au avut loc în mediu acid (*figurile VIII.7;8;9*).

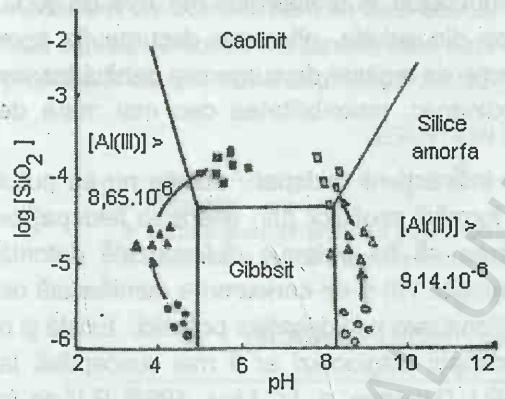


Figura VIII.9. Tendinţele de evoluţie a sistemelor feldspat potasic / soluţie apoasă în funcţie de conţinutul de silice dizolvată şi pH-ul soluţiei (sistem deschis). Pe diagramă sunt indicate direcţiile de evoluţie a alterării ortoclazului în soluţii acide şi în soluţii alcaline.

Datele experimentale indică faptul că, atât în mediu acid, cât şi în mediu alcalin, în a doua etapă a dizolvării incongruente a feldspatului potasic, levigarea potasiului şi aluminiului este corelată cu o alcalinizare relativă a soluţiei, ceea ce favorizează extracţia siliciului din faza solidă şi menţinerea unei evoluţii a procesului global cu o viteză relativ constantă (*figurile VIII.8;9*). Este foarte probabil ca „mecanismul montmorillonitic" de alterare a feldspatului potasic să fie dominant în aceste condiţii. Procesul evoluează stadial, de la marginea granulelor de mineral spre interior, ceea ce a creat imaginea controlului aparent al difuziei asupra cineticii procesului global. În realitate, determinante de viteză sunt procesele de interfaţă.

Acidularea relativă a soluţiilor determină depunerea silicei levigată în primele faze ale montmorillonitizării sub formă de geluri de silice aderente pe granulele de feldspat. În sisteme închise, această depunere a gelurilor de silice determină o reducere semnificativă a vitezei de hidroliză sau chiar inhibarea procesului. În sistemele deschise, depunerea silicei pe granulele de feldspat atenuează viteza de hidroliză, însă nu într-o măsură atât de mare ca în cazul anterior. Deşi în

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

literatura de specialitate există diverse, opinii conform cărora montmorillonitizarea feldspaţilor potasici presupune parcurgerea unor etape intermediare: muscovit, sericit, illit etc., experimental noi nu am putut pune în evidenţă aceste stadii.

Comparativ cu feldspaţii plagioclazi, alterarea supergenă a feldspaţilor potasici are o evoluţie particulară, urmând mecanisme specifice, în funcţie de temperatură, pH-ul şi regimul de curgere a fazelor fluide. În soluţii alcaline, la temperaturi de 45÷110°C, mecanismele de transformare a feldspaţilor potasici presupun invariant tranziţii prin faze de geluri de silice, fără a se realiza însă depunerea silicei amorfe. În aceste cazuri, este posibilă formarea simultană a montmorillonitului şi caolinitului. În soluţii acide, la temperaturi mai mici de 30°C, probabil datorită depunerilor de silice din soluţie, alterarea decurge fie spre caolinit, fie spre montrnorillonit, în funcţie de regimul de curgere şi debitul fazelor lichide. Din punct de vedere termodinamic, probabilitatea cea mai mare de realizare o are caolinitizarea.

Studiile efectuate de noi asupra interacţiunii feldspat / soluţie nu au putut evidenţia cu certitudine posibilitatea formării zeoliţilor prin alterarea feldspaţilor potasici. Este posibil ca transformarea să fie puternic defavorizată datorită impedimentelor de ordin cinetic (v. *capitolul VII*) şi de concurenţa manifestată de procesele de caolinitizare şi montmorillonitizare a feldspaţilor potasici. Există şi o serie de ipoteze conform cărora feldspaţii plagioclazi ar fi mai susceptibili la zeolitizare decât feldspaţii potasici (*R.L.Danahoe şi J.C.Liou, 1985; R.V.de la Villa et al., 2001; D.G.Towel şi A.Basu, 2002*). Teoretic, zeolitizarea feldspaţilor în condiţii diagenetice şi supergene ar putea avea loc dacă procesele de nucleaţie şi de creştere a cristalelor de zeoliţi s-ar realiza la interfaţa mineral / soluţie. Deocamdată nu există evidenţe de ordin experimental în acest sens, ipoteza fiind argumentată doar de consideraţii de ordin teoretic, respectiv de corelaţii mai mult sau mai puţin convingătoare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IX
STUDIUL EXPERIMENTAL AL DINAMICII SISTEMELOR $SiO_{2(aq)} - SiO_{2(s)}$ ÎN SOLUŢII ACIDE

IX.1. Strategia experimentală

În cadrul complexului de fenomene care are loc la alterarea tufurilor vulcanice, procesul de silicifiere acompaniază, aproape totdeauna, procesul de zeolitizare, iar desfăşurarea sincronă a celor două procese impune o concurenţă cu caracter particular – *v. capitolul III (volumul II)*. Coroborarea datelor teoretice şi experimentale existente în literatură a condus la concluzia că, în cazul tufurilor vulcanice, procesul de silicifiere poate decurge după două mecanisme: (**1**) un mecanism de transformare în fază solidă; (**2**) un mecanism de transformare în fază lichidă. Al doilea mecanism este cel mai frecvent şi mai important în cadrul proceselor de alterare a tufurilor vulcanice (*D.Bulgariu, 2002*).

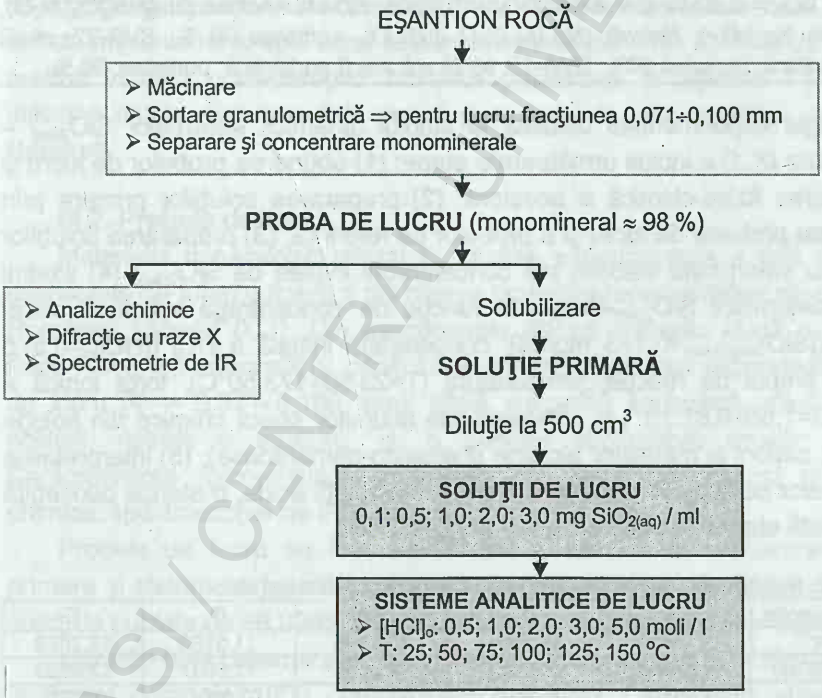


Figura IX.1. Strategia experimentală la studiul dinamicii sistemelor $SiO_{2(aq)}$– $SiO_{2(s)}$ în soluţii acide.

Studiile noastre, prezentate în acest capitol, se referă aproape exclusiv la procesul de polimerizare a silicei dizolvate în soluţii acide sub acţiunea

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

următorilor factori: concentraţia iniţială a silicei dizolvate, aciditatea soluţiei, timpul de contact dintre faza solidă şi soluţie, temperatura, salinitatea mediului (forţa ionică a soluţiei) şi efectul individual al speciilor ionice din soluţie.

Tabelul IX.1. Compoziţia chimică [%, grav.] a probelor solide utilizate la studiul polimerizării silicei în soluţii acide.

Oxizi	S.Z - 41	M.Z - 6	S.V.R - 22	S.V.A - 15
SiO_2	57,50	45,88	72,45	57,71
Al_2O_3	20,83	24,61	8,17	17,08
Fe_2O_3	0,63	-	6,81	4,15
FeO	-	-	1,18	2,10
CaO	0,51	0,20	0,61	7,60
MgO	0,38	0,15	0,28	5,78
Na_2O	0,15	12,63	6,93	3,93
K_2O	0,22	0,84	3,60	1,08
P.C.	14,09	15,72	-	-
Total	99,300	100,03	100,03	100,230

S.V.R-22: TiO_2 = 0,20 %; S.V.A-15: TiO_2 = 0,80 %. SZ-41: Analcim ($Na[AlSi_2O_6].H_2O$), puritatea 98 %; MZ-6; Natrolit ($Na_2[Al_2Si_3O_{10}].2H_2O$), puritatea 96 %; SVR-22: sticlă vulcanică riolitică, puritatea 98%; SVA-15: sticlă vulcanică andezitică, puritatea: 98 %.

Strategia experimentală utilizată la studiul dinamicii sistemelor $SiO_{2(aq)}$ – $SiO_{2(s)}$ (*figura IX.1*) a inclus următoarele etape: (**1**) obţinerea probelor de lucru şi caracterizarea fizico-chimică a acestora; (**2**) prepararea soluţiilor primare prin solubilizarea probelor de lucru şi a probelor de referinţă; (**3**) prepararea soluţiilor de lucru cu valori bine stabilite ale concentraţiei iniţiale de $SiO_{2(aq)}$; (**4**) studiul evoluţiei sistemelor $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ în funcţie de concentraţia iniţială a silicei dizolvate ($[SiO_{2(aq)}]_{initial}$=0,1÷3 mg/ml), concentraţia iniţială a HCl ($[HCl]_o$=0,5÷5 moli/litru); timpul de reacţie, temperatură (T=23,50÷173,50°C), forţa ionică a soluţiilor (J=1,65÷6,81.10^{-3}) şi concentraţiile anumitor specii chimice din soluţie (Fe^{3+}; Al^{3+}; cationi ai metalelor alcaline şi alcalino-pământoase); (**5**) interpretarea mecanismelor posibile de depunere a silicei din soluţii acide, o atenţie deosebită fiind acordată etapei de polimerizare a acidului silicic.

Tabelul IX.2. Soluţiile de lucru preparate prin dezagregarea cuarţului.

Sistem de reacţie		A	B	C	D	E
[g] proba[a]		11,3815	14,2604	12,0046	11,5160	13,7073
$[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml)[b]		11,3505	14,1422	12,0008	11,5037	13,6953
$SiO_{2(aq)}$ în soluţiile de lucru (mg / ml)	I	0,1001	0,0995	0,1031	0,1006	0,1003
	II	0,5017	0,5126	0,4972	0,5015	0,4879
	III	0,9658	0,9942	1,0515	1,0067	1,0039
	IV	2,0075	2,0014	2,0105	1,9768	1,9905
	V	2,9981	3,0035	2,9887	3,0121	3,0086

Sistem de reacţie (A; B; C; D; E) = cuarţ / soluţie HCl (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0) M. [a]Cantitatea de probă dezagregată; [b]Concentraţia silicei dizolvate în soluţia primară.

Tabelul IX.3. Soluţiile de lucru preparate prin dezagregarea probei SVR-22.

Sistem de reacţie		A	B	C	D	E
[g] proba[(a)]		17,3114	19,5632	18,0771	20,4350	19,1262
$[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml)[b]		12,4970	14,0705	12,8905	14,1592	13,6696
$SiO_{2(aq)}$ în soluţiile de lucru (mg / ml)	I	0,1022	0,1005	0,1033	0,0990	0,1100
	II	0,5014	0,4982	0,5065	0,5005	0,4975
	III	1,0028	1,0119	1,0034	0,9983	0,9808
	IV	2,0083	1,9880	2,0159	1,9790	2,0331
	V	2,9918	3,0035	2,9972	3,0086	3,0015

Sistem de reacţie (A; B; C; D; E) = SVR / soluţie HCl (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0) M. [(a)]Cantitatea de probă dezagregată; [(b)]Concentraţia silicei dizolvate în soluţia primară.

Experimentele au fost conduse utilizând ca substrat mineral iniţial două probe de sticlă vulcanică şi două probe de zeoliţi, separate din câteva tufuri vulcanice reprezentative de pe teritoriul României. Ca referinţă s-a lucrat cu o probă de cuarţ, de puritate analitică (produs Merck). Interpretarea mecanismelor de reacţie şi stabilirea unor corelaţii între etapele elementare care intervin în aceste mecanisme şi tipul fazei solide care se depune din soluţiile de lucru s-au realizat în baza consideraţiilor teoretice prezentate în *capitolul I (volumul II)*, utilizând datele experimentale proprii şi o serie de date analitice preluate din literatură.

IX.2. Probele de lucru

Materialul mineralogic utilizat în studiile experimentale a fost obţinut din eşantioane de tufuri vulcanice din câteva ocurenţe reprezentative de pe teritoriul României (*tabelul IX.1*). Din eşantioanele de tuf vulcanic, după o prelucrare fizico-mecanică adecvată (*v. capitolul III, volumul I*), au fost separate patru probe de lucru (Φ = 0,071÷0,100 mm): sticlă vulcanică andezitică, sticlă vulcanică riolitică, natrolit şi analcim, cu o puritate acceptabilă analitic (≈ 98%). Caracterizarea fizico-chimică a probelor de lucru s-a realizat prin analize chimice, spectroscopie de IR şi difracţie cu raze X (*tabelul IX.1*).

Probele de lucru au fost solubilizate şi utilizate la prepararea soluţiilor primare şi sistemelor analitice studiate. Pentru referinţă s-a utilizat o probă de cuarţ de puritate de 99,9985 % (produs Merck), cu granulaţie ∅ < 0,045 mm.

Cantităţi bine determinate din probele de lucru au fost solubilizate şi trecute la flacon cotat de 1000 cm^3 (*soluţiile primare*). Din aceste soluţii au fost măsurate cote părţi astfel încât, prin diluţie la 500 cm^3 (volumul total de reacţie), să se obţină *soluţiile de lucru*, în care $[SiO_{2(aq)}]$ să fie de: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 şi 3,0 mg/ml. Fiecare dintre soluţiile de lucru preparate au fost contactate cu soluţii de HCl de concentraţii: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 şi 5,0 moli/l.

IX.3. Instalaţia experimentală

Schema de principiu a instalaţiei utilizată la studiul experimental al dinamicii sistemului $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ în soluţii clorhidrice este prezentată în *figura IX.2*. Microreactorul din sticla Pyrex, cu un volum total de 800 cm^3, a fost utilizat la un volum de lucru de 500 cm^3 (amestec total de reacţie). Probele de soluţie pentru determinarea silicei solubilizate au fost colectate cu ajutorul dispozitivului (5), prevăzut cu mecanism de aspirare a probei tip seringă şi două robinete din sticlă Pyrex, utilizate în scopul evitării fluctuaţiilor de presiune în microreactor. Pentru încălzire s-a utilizat o plită electrică prevăzută cu agitator magnetic. Menţinerea microreactorului la o temperatură constantă, în cazul experimentelor care au necesitat acest lucru, s-a realizat cu ajutorul unui termocuplu, montat în locul termometrului (4).

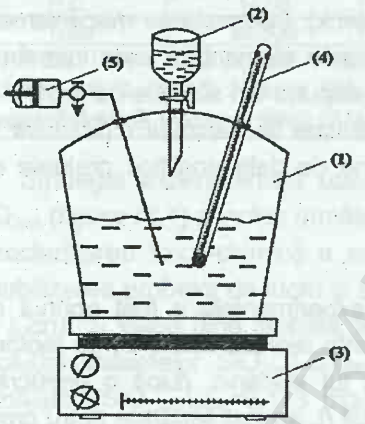


Figura IX.2. Schema de principiu a instalaţiei experimentale utilizată la studiul dinamicii sistemelor $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ în soluţii clorhidrice: (**1**) microreactor din sticlă; (**2**) pâlnie picurătoare; (**3**) agitator magnetic cu plită de încălzire; (**4**) termometru (termocuplu); (**5**) dispozitiv tip seringă de prelevare a probelor pentru analiză (*D.Bulgariu şi L.Bulgariu, 1999*).

IX.4. Procedeul experimental

IX.4-1. Prepararea soluţiilor primare şi a soluţiilor etalon

Cantităţi bine determinate din cele patru probe de silicaţi (*tabelele IX.2-6*) au fost dezagregate în creuzet de platină cu Na_2CO_3. Topitura s-a extras cu apă distilată fierbinte (pe baie de apă) până la transformarea ei într-o soluţie coloidală. După răcire, la soluţia obţinută s-au adăugat 3÷4 picături de o-nitrofenol (soluţie alcoolică 10 %) şi HCl 0,5 M (în picături sub agitare continuă) până la dispariţia culorii galbene iniţiale. După un repaus de cca 30 minute, soluţia a fost adusă la flacon cotat de 1000 cm^3 cu apă bidistilată liberă de SiO_2.

Ca etalon s-a preparat o soluţie, având un conţinut echivalent de silice ca şi soluţiile primare, prin dezagregarea a 0,1 g cuarţ cu cca1 g Na_2CO_3. Prepararea soluţiei etalon s-a realizat după acelaşi procedeu ca şi soluţiile primare.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul IX.4. Soluţiile de lucru preparate prin dezagregarea probei SVA-15.

Sistem de reacţie		A	B	C	D	E
[g] proba[(a)]		22,9013	24,5274	24,0875	21,6622	25,1532
$[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml)[b]		13,1005	14,0380	13,4451	12,2100	14,0870
$SiO_{2(aq)}$ în soluţiile de lucru (mg / ml)	I	0,1031	0,1105	0,0975	0,1005	0,1062
	II	0,4850	0,5018	0,4945	0,5003	0,5015
	III	0,9664	1,0501	0,9572	0,9770	1,0050
	IV	2,0075	2,0106	1,9485	2,0080	1,9904
	V	2,9855	3,0033	3,0002	3,0108	2,9097

Sistem de reacţie (A; B; C; D; E) = SVA / soluţie HCl (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0) M. [(a)]Cantitatea de probă dezagregată; [(b)]Concentraţia silicei dizolvate în soluţia primară.

IX.4-2. Prepararea soluţiilor de lucru şi a sistemelor analitice

Din soluţiile primare au fost măsurate cote părţi, astfel încât prin diluţie la volum de 500 cm^3 (volumul total de reacţie) să se obţină soluţii de lucru în care $[SiO_{2(aq)}]_o$ să fie de: 0,1; 0,5; 1; 2 şi 3 mg/l. Fiecare dintre cele 5 soluţii de lucru au fost contactate cu soluţii de HCl de concentraţii: 0,5; 1; 2; 3 şi 5 moli/l.

Tabelul IX.5. Soluţiile de lucru preparate prin dezagregarea probei de natrolit.

Sistem de reacţie		A	B	C	D	E
[g] proba[(a)]		28,0042	30,1159	29,6883	28,7501	32,1406
$[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml)[b]		12,6142	13,0850	12,9954	12,6591	14,0014
$SiO_{2(aq)}$ în soluţiile de lucru (mg / ml)	I	0,1032	0,1009	0,9693	0,9989	0,1022
	II	0,5000	0,4983	0,5010	0,5011	0,4995
	III	0,9983	1,0505	1,0133	0,9795	1,0608
	IV	1,9070	1,8992	2,0010	2,0000	2,0238
	V	2,8091	2,9956	3,0025	3,0152	3,0045

Sistem de reacţie (A; B; C; D; E) = NAT / soluţie HCl (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0) M. [(a)]Cantitatea de probă dezagregată; [(b)]Concentraţia silicei dizolvate în soluţia primară.

IX.4-3. Modul de lucru

Experimentele au fost conduse în sistem închis cu regim static şi agitare intermitentă, cu sau fără încălzirea sistemului de reacţie. Volumele iniţiale de lucru ale soluţiilor de $SiO_{2(aq)}$ şi HCl au fost preparate astfel încât suma celor două volume, după contactarea lor, să fie de 500 cm^3. Deoarece etapele iniţiale ale procesului de polimerizare a silicei în soluţii acide sunt rapide, s-a procedat la o amestecare bruscă a celor două soluţii, sub agitare energică. Volumele corespunzătoare din soluţiile de $SiO_{2(aq)}$ şi HCl au fost plasate în microreactor (soluţia de $SiO_{2(aq)}$) şi în pâlnia picurătoare (soluţia de HCl). În sistemele de reacţie astfel obţinute s-a urmărit variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de timpul de reacţie şi temperatură (25÷150 °C). La valori prestabilite ale timpului de reacţie au fost colectate probe de soluţie din microreactor, în care s-a determinat concentraţia silicei în faza apoasă, iar pentru câteva dintre fazele solide finale s-au efectuat analize chimice, difractometrice (cu raze X) şi analize spectrale în IR.

Tabelul IX.6. Soluţiile de lucru preparate prin dezagregarea probei de analcim.

Sistem de reacţie		A	B	C	D	E
[g] proba[(a)]		25,0968	23,7850	23,9055	24,1543	24,5038
$[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml)[b]		14,0446	13,5005	13,1476	13,5377	13,7905
$SiO_{2(aq)}$ în soluţiile de lucru (mg / ml)		0,1005	0,1002	0,1014	0,1019	0,1002
		0,5021	0,5038	0,5005	0,4990	0,5005
		1,0062	1,0004	1,0227	0,9975	1,0008
		2,0005	2,0010	2,0046	1,9972	1,9985
		2,9655	2,9880	3,0355	3,0026	3,0072

Sistem de reacţie (A; B; C; D; E) = ANA / soluţie HCl (3,00260,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0) M. [(a)]Cantitatea de probă dezagregată; [(b)]Concentraţia silicei dizolvate în soluţia primară.

Atât controlul analitic al fazelor polimere şi coloidale intermediare, cât şi al celor solide depuse la sfârşitul procesului s-a efectuat prin analize chimice, spectroscopie de IR, analize termice diferenţiale şi difracţie cu raze X. În sistemele de reacţie obţinute prin solubilizarea natrolitului, analcimului şi sticlelor vulcanice, au fost monitorizate şi variaţiile anumitor parametri fizico-chimici operaţionali (concentraţiile speciilor chimice levigate, pH, E_h, temperatura etc.) tip de 17 de zile.

IX.4-4. Metode analitice

Determinarea $SiO_{2(aq)}$ s-a realizat spectrofotometric, prin complexarea silicei dizolvate cu molibdat de amoniu (*D.Bulgariu şi L.Bulgariu, 2000; L.Bugariu şi D. Bulgariu, 2000*). Probele de soluţie (1÷5 cm^3), colectate la intervale de timp prestabilite, au fost tratate cu cca 1 cm^3 molibdat de amoniu (10 %) şi acidulate cu HCl 0,5 M (dacă a fost necesar !) până la pH = 1,5÷2,2. Soluţiile au fost aduse în flacon cotat de 25 cm^3 şi încălzite pe baie de apă la temperatura de 60°C. După răcire s-au adăugat 2,5 cm^3 soluţie saturată de Na_2SO_3, iar după omogenizare s-a adus la semn cu apă bidistilată liberă de SiO_2. După un repaus de 20÷25 minute, soluţia a fost spectrofotometrată în cuve de 20 mm la 655 nm (sau cu filtrul roşu în cazul utilizării spectrofotometrului FEK-N.57). Pentru trasarea curbelor de calibrare s-au utilizat soluţiile etalon obţinute prin solubilizarea cuarţului, prelucrate în condiţii identice cu probele de analizat.

Concentraţiile $SiO_{2(aq)}$ raportate au fost corectate ţinând cont de conţinutul în silice a reactivilor utilizaţi şi de conţinuturile în Fe(III), P, As şi Ge din probele de silicaţi solubilizate. Cu excepţia Fe(III), celelalte trei elemente interferă nesemnificativ determinarea $SiO_{2(aq)}$. Compararea datelor obţinute prin determinări spectrofotometrice cu rezultatele obţinute prin metoda gravimetrică pe aceleaşi probe au permis sublinierea unor observaţii cu privire la precizia determinării silicei în analizele de silicaţi prin procedee clasice (gravimetrice, volumetrice şi spectrofotometrice) – detalii analitice: *v. volumul I, capitolul III.*

IX.5. Rezultate experimentale. Discuţii

Rezultale experimentale obţinute prin studiul dinamicii sistemelor $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ în soluţii clorhidrice, coroborate cu o serie de date din literatură (*R.K.Iler, 1979; J.D.Rimstidt şi H.L.Barnes, 1980; P.Hobza et al., 1981; G.Sposito, 1984; J.Sauer, 1987; E.Yastu, 1988; E.H.Oelkers et al., 1994; J.A.Birchall, 1994; W.H. Casey, 1994; P.M.Dove şi J.D.Rimstidt, 1994; M.Dietzel şi E.Udowski, 1995; A. Kitamura et al., 1999; P.M.Dove, 1999; M.Dietzel, 2000; M.Karlsson et al., 2001; E.H.Oelkers, 2001; D.A.Sverjensky, 2003*), au permis formularea unor ipoteze referitoare la: (**1**) mecanismul procesului de solubilizare / precipitare a silicei în soluţii acide; (**2**) echilibrele dintre diferitele formele de speciaţie a silicei în soluţie şi influenţa lor asupra procesului de polimerizare; (**3**) influenţa anumitor factori fizico-chimici asupra dinamicii sistemului $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ în soluţii acide; (**4**) interferenţele şi erorile care pot afecta determinarea silicei prin metode clasice (gravimetrice, volumetrice şi spectrofotometrice).

Tabelul IX.7. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de timpul de reacţie şi $[HCl]_0$, pentru sistemele cuarţ / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 0,1 mg/ml la T = 295,15÷299,15 K.

$[HCl]_0$ / Timp; ore	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^2$; mg / ml				
2	9,458	9,166	7,477	5,504	2,215
4	9,532	9,345	7,226	4,726	2,247
6	9,605	9,248	7,201	4,247	2,401
10	9,491	9,335	6,835	3,556	2,759
14	9,711	9,406	6,651	3,100	2,974
18	9,625	9,450	6,803	2,779	3,231
24	9,814	9,717	6,268	2,400	3,466
36	9,830	9,832	6,035	2,105	3,825
48	9,976	9,975	5,906	1,832	4,062
72	9,998	9,982	6,018	1,674	4,298

Analist: *D.Bulgariu.*

IX.5-1. Influenţa timpului de reacţie

Interpretările termodinamice şi cinetice efectuate în baza datelor experimentale proprii (*tabelele IX.7-18*) au condus la următoarele concluzii:

1. Toate sistemele de reacţie studiate, indiferent de provenienţa soluţiilor de silice, se comportă similar în raport cu timpul de reacţie. Sunt vizibile o serie de particularităţi în cadrul diferitelor sisteme de lucru, în funcţie de valorile parametrilor fizico-chimici sub care acesta evoluează (*figurile IX.3-15*).

2. În majoritatea cazurilor se remarcă tendinţa de evoluţie a $[SiO_{2(aq)}]$ în timp după o lege cinetică de ordinul II (sau apropiată de aceasta) – curbe de variaţie de tip hiperbolic sau parabolic – tendinţă care devine evidentă la concentraţii mari ale $[HCl]_o$ şi în sistemele de reacţie în care $[SiO_{2(aq)}]_o$ > 0,5 mg/ml. Se

remarcă şi o tendinţă de regularizare a variaţiilor de tip hiperbolic odată cu creşterea forţei ionice a soluţiilor şi $[Al^{3+}_{(aq)}]$ (*figurile IX.3-7*). Indiferent de tipul cineticii urmate, toate sistemele de reacţie investigate tind spre o stare staţionară, care se instalează cu atât mai repede cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ este mai mare, la valori intermediare ale $[HCl]_o$. În toate sistemele de reacţie studiate, starea staţionară începe să se instaleze de la cca 24 ore timp de reacţie.

3. Variaţiile $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de timpul de reacţie au amplitudini maxime în cazul soluţiilor provenite din solubilizarea cuarţului şi scad în ordinea: natrolit, analcim, sticla vulcanică riolitică, sticlă vulcanică andezitică, datorită efectului manifestat de forţa ionica a soluţiilor şi de $[Al^{3+}_{(aq)}]$ asupra etapei de polimerizare a acidului silicic.

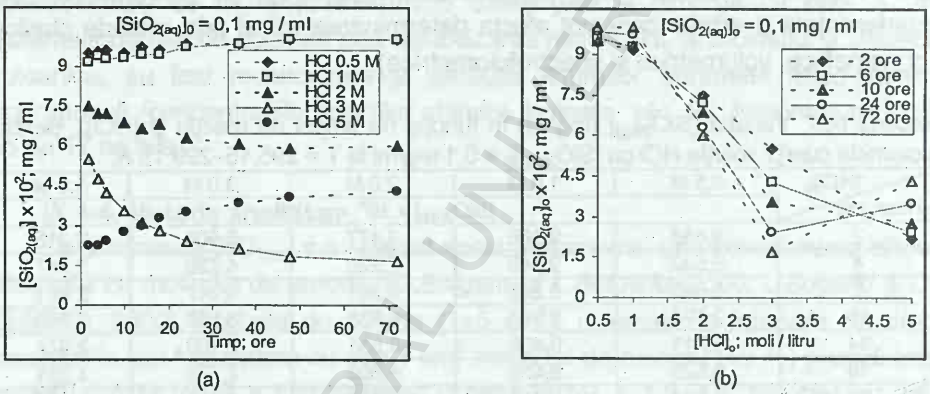


Figura IX.3. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de timpul de reacţie la diferite valori ale $[HCl]_o$ (a) şi variaţia în funcţie de $[HCl]_o$ la diferite valori ale timpului de reacţie (b), pentru sistemele cuarţ / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ = 0,1 mg/ml (T = 295,15÷299,15 K).

4. În aproape toate cazurile studiate, la valori ale $[HCl]_o$ de 2,0 M sau 3,0 M, în intervalul 14÷48 de ore, se constată apariţia unor fluctuaţii ale $[SiO_{2(aq)}]$, care se atenuează odată cu creşterea $[HCl]_o$ şi a forţei ionice.

5. Timpul de contact influenţează în special etapele finale ale procesului de polimerizare a silicei în soluţii acide, adică micelizarea acidului silicic, nucleaţia şi cristalizarea gelurilor de silice. În acest caz, timpul de reacţie este determinant pentru tipul fazei solide finale care se formează – un timp de reacţie mai mare este favorabil formării unor produşi cu grad de ordonare mai ridicat.

6. La concentraţii intermediare ale $[HCl]_o$ (1; 2 şi 3 M), $[SiO_{2(aq)}]$ scade aproximativ exponenţial în funcţie de timpul de reacţie, viteza de variaţie a $[SiO_{2(aq)}]$ fiind dependentă de $[SiO_{2(aq)}]_o$ şi $[HCl]_o$. În general, în sistemele de reacţie cu o valoare relativ mică a $[SiO_{2(aq)}]_o$ (0,1 şi 0,5 mg/ml) viteza de variaţie a

$[SiO_{2(aq)}]$ creşte odată cu $[HCl]_0$, în timp ce la sistemele de reacţie cu o valoare a $[SiO_{2(aq)}]_0$ >1 mg/ml viteza de variaţie a $[SiO_{2(aq)}]$ scade odată cu creşterea $[HCl]_0$.

7. Etapele iniţiale ale procesului de polimerizare a silicei din soluţii acide (timp de reacţie de cca 2 ore) sunt etape rapide, astfel că, în majoritatea sistemelor de reacţie studiate, după cca 8÷10 ore, peste 50 % din cantitatea de silice iniţială solubilizată trece în faza de gel sau în fază solidă. Această caracteristică a fost evidenţiată la toate sistemele de reacţie studiate.

Tabelul IX.8. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de timpul de reacţie şi $[HCl]_0$, pentru sistemele cuarţ / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 0,5 mg/ml la T = 295,15÷299,15 K.

$[HCl]_0$ / Timp; ore	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^1$; mg / ml				
2	4,522	4,403	3,709	3,105	0,427
4	4,637	4,367	3,118	2,256	0,504
6	4,553	4,272	2,842	2,058	0,592
10	4,736	4,455	2,485	1,662	0,700
14	4,875	4,400	2,278	1,534	0,768
18	4,796	4,337	2,010	1,200	0,805
24	4,912	4,068	1,787	0,947	0,869
36	4,950	3,700	1,811	0,662	0,978
48	4,957	3,625	1,702	0,546	1,005
72	4,845	3,439	1,648	0,493	1,187

Analist: *Laura Dragomir.*

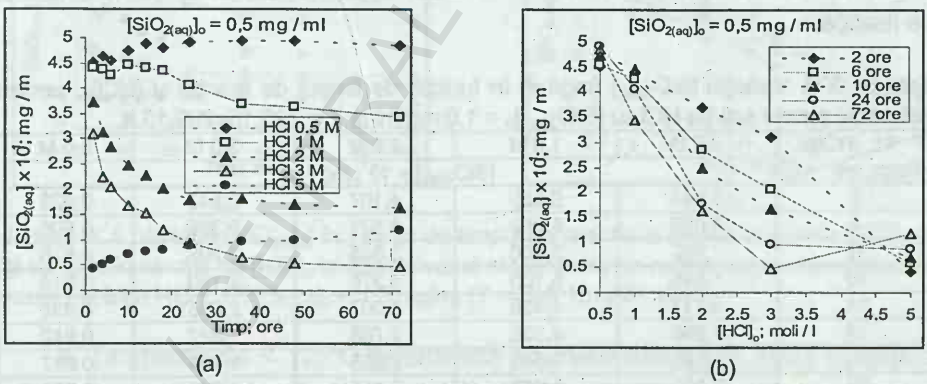


Figura IX.4. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de timpul de reacţie la diferite valori ale $[HCl]_0$ (a) şi variaţia în funcţie de $[HCl]_0$ la diferite valori ale timpului de reacţie (b), pentru sistemele cuarţ / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 0,5 mg/ml (T = 295,15÷299,15 K).

IX.5-2. Influenţa concentraţiei iniţiale a acidului clorhidric

Concentraţia iniţială a acidului clorhidric este unul dintre factorii care intervine în procesul de polimerizare a acidului silicic practic în toate etapele mecanismului de reacţie, influenţând atât termodinamica, cât şi cinetica

procesului global şi a etapelor elementare prin care acesta evoluează. În general, curbele de variaţie diferă de la un sistem la altul, remarcându-se chiar variaţii semnificative în cadrul acelueaşi sistem pentru valori diferite ale timpului de reacţie. Din interpretările efectuate pe baza datelor experimentale proprii se pot concluziona următoarele:

1. În aproape toate sistemele de reacţie studiate, $[SiO_{2(aq)}]$ scade concomitent cu creşterea $[HCl]_o$, aliura curbelor indicând viteze de variaţie diferite în funcţie de $[SiO_{2(aq)}]_o$ din fiecare sistem de reacţie, iar pentru un sistem analitic dat, viteza de variaţie a $[SiO_{2(aq)}]$ creşte odată cu timpul de reacţie.

2. În cazul sistemelor de reacţie cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ = 2,0÷3,0 mg/ml, la valori ale timpului de reacţie > 10 ore, $[SiO_{2(aq)}]$ indică o evoluţie oscilantă pentru $[HCl]_o$ = 1÷3 M. În cazul sistemelor de reacţie cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ > 3,0 mg/ml aceste fluctuaţii apar mult atenuate, fiind reprezentate prin paliere în care $[SiO_{2(aq)}]$ = constant.

3. În cazul sistemelor de reacţie cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ = 0,1÷0,5 mg/ml, la valori ale timpului de reacţie > 10 ore, $[SiO_{2(aq)}]$ variază în funcţie de $[HCl]_o$ după o lege parabolică, valorile maxime înregistrându-se la $[HCl]_0$ de 3÷5 M.

4. Variaţiile înregistrate în raport $[HCl]_o$ pot fi explicate stisfăcător ţinând cont de influenţa manifestată de $[H^+_{(aq)}]$ asupra majorităţii proceselor elementare prin care decurge procesul global. În general, curbele $[SiO_{2(aq)}]$ = f($[HCl]_o$) au tendinţa de a trece de la o variaţie liniară la una exponenţială odată cu creşterea timpului de reacţie.

Tabelul IX.9. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de timpul de reacţie şi $[HCl]_0$, pentru sistemele cuarţ / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 1,0 mg/ml la T = 295,15÷299,15 K.

$[HCl]_0$ / Timp; ore	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^1$; mg / ml				
2	8,144	6,650	4,107	2,542	0,922
4	8,058	6,062	3,521	2,389	0,905
6	7,992	5,400	3,645	2,208	0,876
10	7,995	5,105	3,376	2,193	0,914
14	8,117	4,428	3,007	2,015	0,935
18	7,800	4,326	2,768	1,827	0,942
24	7,505	3,845	2,663	1,704	0,937
36	7,356	3,409	2,411	1,623	1,005
48	7,115	3,297	2,355	1,605	0,801
72	7,002	3,208	3,230	1,582	0,655

Analist: *Laura Dragomir.*

IX.5-3. Influenţa temperaturii

În general, $[SiO_{2(aq)}]$ scade odată cu creşterea temperaturii, însă efectele temperaturii asupra echilibrului $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ se manifestă într-un mod diferit, comparativ cu efectele manifestate de timpul de reacţie şi $[HCl]_0$.

Interpretările efectuate în baza datelor experimentale proprii conduc la următoarele concluzii:

1. În sistemele cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ = 0,1 şi 0,5 mg/ml, curbele de variaţie ale $[SiO_{2(aq)}]$ indică o aliură particulară, corespunzătoare $[HCl]_o$ = 0,5 M şi 2,0 M. În ambele cazuri curbele prezintă o evoluţie parabolică, cu un minim în intervalul 100÷125°C.

2. În sistemele cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ > 0,5 mg/ml, curbele de variaţie ale $[SiO_{2(aq)}]$ sunt asemănătoare, remarcându-se tendinţa acestora spre o formă parabolică odată cu creşterea $[HCl]_o$. Minimele acestor curbe sunt plasate în intervalul 100÷125°C. Trebuie subliniat şi faptul că, pentru sistemele cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ > 1,0 mg/ml, la $[HCl]_o$ = 3,0 M şi 5,0 M, minimele curbelor sunt plasate în intervalul 75÷100°C.

3. În unele cazuri, după o scădere a $[SiO_{2(aq)}]$ până la valoarea 0, la temperaturi de peste 100°C se constată o creştere a $[SiO_{2(aq)}]$.

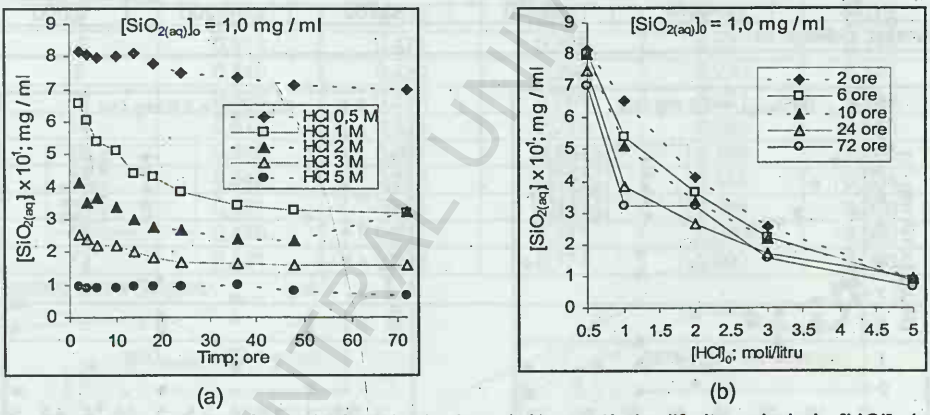


Figura IX.5. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de timpul de reacţie la diferite valori ale $[HCl]_0$ (a) şi variaţia în funcţie de $[HCl]_0$ la diferite valori ale timpului de reacţie (b), pentru sistemele cuarţ / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 1,0 mg/ml (T = 295,15÷299,15 K).

4. Temperaturile < 125°C favorizează polimerizarea silicei, ceea ce explică aliura descendentă a curbelor de variaţie $[SiO_{2(aq)}]$ = f(timp). La temperaturi mai mari, influenţa acestui factor se manifestă prin retrogradarea echilibrului de polimerizare a silicei şi destabilizarea fazelor coloidale formate. Această observaţie este argumentată, printre altele, de valorile relativ mici ale energiilor de activare pentru procesele de polimerizare a silicei şi pentru procesele de nucleaţie şi cristalizare a gelurilor de silice. Odată cu creşterea temperaturii, se constată o creştere semnificativă a energiilor de activare corespunzătoare celor două procese şi o creştere a entalpiei libere de reacţie peste valoarea zero.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5. Efectul temperaturii asupra polimerizării silicei este mai puternic la valori mai mari ale $[HCl]_o$ şi $[SiO_{2(aq)}]_o$. La valori ale temperaturii > 100°C, $[SiO_{2(aq)}]_o$ > 1 mg/ml şi $[HCl]_o \geq 3$ M, sistemele $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ au tendinţa să evolueze retrograd, în sensul deplasării echilibrelor spre formele solubile ale silicei.

Tabelul IX.10. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de timpul de reacţie şi $[HCl]_0$, pentru sistemele cuarţ / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ =2,0 mg/ml la T = 295,15÷299,15 K.

$[HCl]_0$ / Timp; ore	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^1$; mg / ml				
2	8,994	5,470	3,927	3,450	2,822
4	8,160	3,842	3,350	2,276	2,573
6	7,215	3,176	2,847	2,008	2,710
10	6,487	1,935	2,298	1,851	2,778
14	5,616	1,073	1,913	1,914	2,815
18	5,274	1,040	1,584	2,036	2,432
24	5,058	7,281	1,156	2,405	2,037
36	4,580	6,922	1,204	2,422	1,234
48	4,345	3,620	0,926	1,582	0,000
72	4,070	0,000	0,785	0,000	0,000

Analist: *D.Bulgariu.*

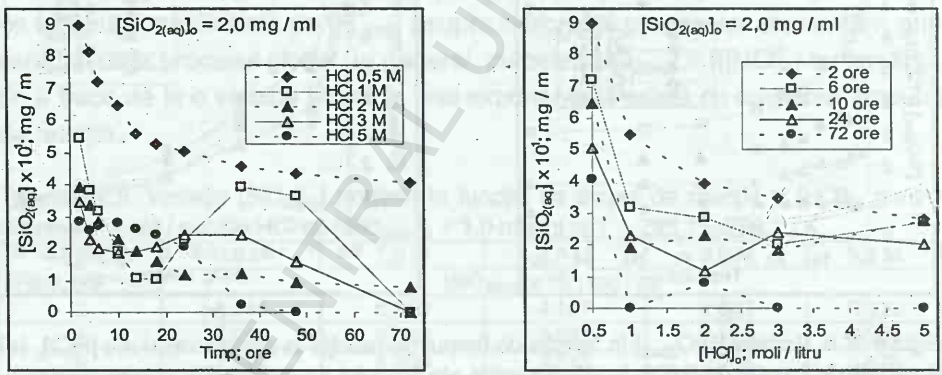


Figura IX.6. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de timpul de reacţie la diferite valori ale $[HCl]_0$ (a) şi variaţia în funcţie de $[HCl]_0$ la diferite valori ale timpului de reacţie (b), pentru sistemele cuarţ / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 2,0 mg/ml (T = 295,15÷299,15 K).

IX.5-4. Influenţa concentraţiei iniţiale a silicei dizolvate

Variaţiile $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de $[SiO_{2(aq)}]_o$ pentru sistemele analitice studiate sunt similare, aplitudinile acestor variaţii fiind determinate de $[HCl]_o$, temperatură şi timpul de reacţie. În linii generale, $[SiO_{2(aq)}]$ creşte odată cu creşterea $[SiO_{2(aq)}]_o$ în intervalul 0,1÷1,0 mg/ml, după care majoritatea sistemelor analitice investigate indică o tendinţă de evoluţie spre o stare staţionară sau, uneori, o scădere mai puţin pronunţată. Analog variaţiilor discutate în funcţie de ceilalţi parametri şi în

raport cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ este evidenţiată apariţia unor fluctuaţii ale $[SiO_{2(aq)}]$, mai ample la valori mai mari ale $[HCl]_o$ şi $[SiO_{2(aq)}]_o$.

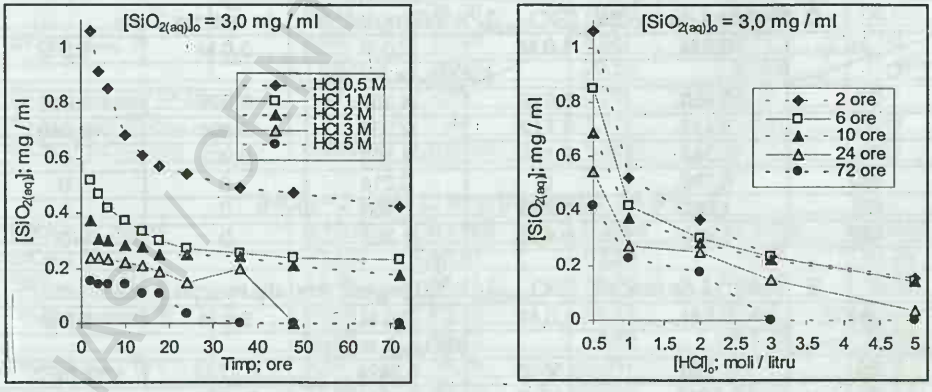
Discuţii

1. În sistemele analitice studiate, asupra fazelor implicate în transformări acţionează simultan mai mulţi factori şi, cel mai probabil, efectele sunt rezultanta acţiunii concertate a tuturor factorilor interferenţi. Este posibil ca, în anumite condiţii, unul dintre factorii fizico-chimici sub care evoluează sistemele $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ să fie dominant, însă, chiar şi în acest caz, efectele cumulative sau individuale ale celorlalţi factori asupra evoluţiei globale a sistemului nu pot fi neglijate. Deocamdată sunt dificil de stabilit, mai ales din punct de vedere cantitativ, efectele individuale ale fiecărui parametru fizico-chimic în parte.

Tabelul IX.11. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de timpul de reacţie şi $[HCl]_0$, pentru sistemele cuarţ / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ =3,0 mg/ml la T = 295,15÷299,15 K.

$[HCl]_0$ / Timp; ore	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}]$; mg / ml				
2	1,058	0,519	0,371	0,235	0,155
4	0,913	0,471	0,306	0,237	0,148
6	0,849	0,420	0,298	0,230	0,141
10	0,685	0,375	0,284	0,221	0,139
14	0,612	0,334	0,275	0,209	0,118
18	0,568	0,301	0,247	0,186	0,105
24	0,542	0,273	0,250	0,149	0,034
36	0,491	0,255	0,243	0,498	0,000
48	0,476	0,237	0,211	0,000	0,000
72	0,421	0,229	0,174	0,000	0,000

Analist: *Laura Bulgariu.*



(a) (b)

Figura IX.7. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de timp la diferite valori ale $[HCl]_0$ şi variaţia în funcţie de $[HCl]_0$ la diferite valori ale timpului de reacţie, pentru sistemul cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 3,0 mg/ml (T = 295,15÷299,15 K; soluţii obţinute prin dizolvarea probei de cuarţ).

Tabelul IX.12. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de temperatură şi $[HCl]_0$ (moli/l) pentru un timp de reacţie de 2 ore (sisteme de reacţie: cuarţ / soluţie HCl).

A. Sistemul de reacţie: $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 0,1 mg/ml; timp de reacţie 2 ore.

$[HCl]_0$ / T; °C	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^{-2}$; mg / ml				
25	9,376	9,025	7,534	5,619	2,095
50	8,645	7,936	7,072	3,200	2,415
75	8,402	6,004	5,425	0,874	1,773
100	8,005	4,973	2,651	0,628	0,769
125	7,981	4,419	0	0,000	1,242
150	8,574	4,200	0	0,422	1,407

B. Sistemul de reacţie: $[SiO_{2(aq)}]_0$ =0,5 mg/ml; timp de reacţie 2 ore.

$[HCl]_0$ / T; °C	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^{-1}$; mg / ml				
25	4,587	4,295	3,648	3,077	0,465
50	4,629	3,728	3,355	2,510	0,398
75	4,405	2,754	2,319	1,337	0,129
100	3,753	1,436	0,449	0,676	0
125	3,618	1,552	0	0,503	0,245
150	3,952	2,367	-	0,720	1,092

C. Sistemul de reacţie: $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 1,0 mg/ml; timp de reacţie 2 ore.

$[HCl]_0$ / T; °C	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^{-1}$; mg / ml				
25	8,508	6,582	4,138	2,675	1,047
50	8,322	5,970	3,405	2,015	1,206
75	7,843	4,825	2,311	0,794	1,125
100	6,751	2,760	0,400	0	0,694
125	5,098	2,204	0	0,420	0
150	4,366	3,070	0	0,751	0

D. Sistemul de reacţie: $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 2,0 mg/ml; timp de reacţie 2 ore.

$[HCl]_0$ / T; °C	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^{-1}$; mg / ml				
25	8,650	5,616	4,152	3,576	3,008
50	8,412	4,712	2,337	2,090	0,546
75	6,348	2,158	1,300	0,903	0
100	6,190	0	0,214	0	0
125	1,562	0,213	0,558	0	0
150	1,910	0,426	1,285	0	0

E. Sistemul de reacţie: $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 3,0 mg/ml; timp de reacţie 2 ore.

$[HCl]_0$ / T; °C	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}]$; mg / ml				
25	1,110	0,5505	0,3494	0,2733	0,1872
50	0,5013	0,1770	0,2511	0,1818	0,0605
75	0,2127	0,0525	0,1086	0,0645	0
100	0	0	0,0669	0	0
125	0	0,1296	0,0312	0	0
150	0	0,3153	0,1224	0	0

BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul IX.13. Distribuţia formelor de $SiO_{2(aq)}$ în soluţii clorhidrice (sisteme cuarţ / HCl).

$[HCl]_0$= 2 moli / L; timp de reacţie: 2 ore

$[SiO_{2(aq)}]_o$; mg/ml		0,1006	0,5015	1,0067	1,9768	3,0121
$SiO_{2(s)}$; %		19,12	15,28	45,87	73,71	83,42
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$; %*		80,82	84,71	54,05	26,23	16,55
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$; %	*	74,32	73,95	25,25	19,86	12,31
	**	91,95	87,29	46,71	75,70	74,34
$SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$; %	*	6,50	10,76	28,80	6,37	4,24
	**	8,04	12,70	53,28	24,29	25,65
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$		11,43	6,87	0,8767	3,11	2,90
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$		1,08	1,14	2,14	1,32	1,34
$SiO_{2(s)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}total)}$		0,2365	0,1804	0,8486	2,81	5,04

$[HCl]_0$= 2 moli / L; timp de reacţie: 6 ore

$[SiO_{2(aq)}]_o$; mg/ml		0,1027	0,5031	1,0110	2,0214	2,9796
$SiO_{2(s)}$; %		23,02	23,21	51,06	77,28	84,72
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$; %*		76,91	76,77	48,93	22,75	15,20
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$; %	*	70,15	56,48	36,40	14,21	10,00
	**	91,15	73,56	74,40	62,45	65,78
$SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$; %	*	6,80	20,29	12,52	8,54	5,20
	**	8,48	26,43	25,59	37,54	34,21
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$		10,31	2,78	2,90	1,66	1,92
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$		1,09	1,35	1,34	1,60	1,52
$SiO_{2(s)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}total)}$		0,2993	0,3023	1,04	3,39	5,57

$[HCl]_0$= 2 moli / L; timp de reacţie: 10 ore

$[SiO_{2(aq)}]_o$; mg/ml		0,0997	0,5110	1,0084	1,9857	3,0205
$SiO_{2(s)}$; %		22,77	33,74	57,71	78,78	85,94
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$; %*		77,21	66,28	42,17	21,28	14,06
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$; %	*	68,55	48,63	33,50	11,57	9,40
	**	88,77	73,36	79,40	54,36	66,82
$SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$; %	*	8,66	17,65	8,68	9,71	4,66
	**	11,22	26,63	20,59	45,63	33,17
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$		7,91	2,75	3,85	1,19	2,01
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$		1,12	1,36	1,25	1,83	1,49
$SiO_{2(s)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}total)}$		0,2949	0,5090	1,3685	3,70	6,11

$[HCl]_0$= 2 moli / L; timp de reacţie: 24 ore

$[SiO_{2(aq)}]_o$; mg/ml		0,1003	0,4988	0,9965	2,1003	3,0042
$SiO_{2(s)}$; %		28,20	45,91	63,63	86,66	89,26
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$; %*		71,78	54,11	36,36	13,33	10,68
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$; %	*	62,49	35,85	26,72	5,50	8,32
	**	87,05	66,23	73,48	41,25	77,88
$SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$; %	*	9,29	18,26	9,64	7,83	2,36
	**	12,94	33,76	26,51	58,74	22,11
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$		6,72	1,96	2,77	0,7024	3,52
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$		1,14	1,50	1,36	2,42	1,28
$SiO_{2(s)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}total)}$		0,3928	0,8484	1,75	6,50	8,35

BCU ASTI CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

$[HCl]_0$= 3 moli / L; timp de reacţie: 2 ore

$[SiO_{2(aq)}]_o$; mg/ml		0,1008	0,5006	1,0160	2,1005	2,9778
$SiO_{2(s)}$; %		35,40	31,76	65,15	76,84	86,68
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$; %*		64,57	68,24	34,88	22,87	13,29
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$; %	*	54,60	42,04	25,01	16,42	7,89
	**	84,57	61,60	71,70	72,14	59,34
$SiO_{2(aq\text{-}domer)}$; %	*	9,97	26,20	9,87	6,45	5,40
	**	15,42	38,39	28,29	27,85	40,65
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$		5,47	1,60	2,53	2,54	1,46
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$		1,18	1,62	1,39	1,39	1,68
$SiO_{2(s)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}total)}$		0,5482	0,4654	1,86	3,35	6,52

$[HCl]_0$= 3 moli / L; timp de reacţie: 6 ore

$[SiO_{2(aq)}]_o$; mg/ml		0,1105	0,4977	0,9954	2,0144	2,9866
$SiO_{2(s)}$; %		46,87	37,81	67,70	78,42	87,72
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$; %*		52,40	62,22	32,33	21,49	12,28
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$; %	*	38,43	41,35	22,18	9,96	7,70
	**	73,33	66,45	68,59	46,36	62,67
$SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$; %	*	13,97	20,87	10,15	11,53	4,58
	**	26,66	33,54	31,40	53,63	37,32
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$		2,75	1,98	2,18	0,8638	1,68
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$		1,36	1,50	1,45	2,15	1,59
$SiO_{2(s)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}total)}$		0,8944	0,6076	2,09	3,65	7,14

$[HCl]_0$= 3 moli / L; timp de reacţie: 10 ore

$[SiO_{2(aq)}]_o$; mg/ml		0,1038	0,4898	1,0163	1,9799	3,1000
$SiO_{2(s)}$; %		49,47	44,17	70,01	80,30	89,21
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$; %*		50,47	55,85	29,91	19,77	10,76
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$; %	*	34,25	33,93	21,57	9,34	7,12
	**	67,86	60,74	72,11	47,25	66,16
$SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$; %	*	16,22	21,92	8,34	10,43	3,64
	**	32,13	39,25	27,88	52,74	33,83
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$		2,11	1,54	2,58	0,8954	1,95
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$		1,47	1,64	1,38	2,11	1,51
$SiO_{2(s)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}total)}$		0,9802	0,7908	2,34	4,06	8,29

$[HCl]_0$= 3 moli / L; timp de reacţie: 24 ore

$[SiO_{2(aq)}]_o$; mg/ml		0,1056	0,5015	1,0122	1,9864	3,0202
$SiO_{2(s)}$; %		62,03	60,47	76,68	83,12	92,91
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$; %*		37,72	39,41	23,35	16,86	7,11
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$; %	*	22,72	18,88	16,83	12,10	4,93
	**	60,22	47,80	72,08	71,76	69,30
$SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$; %	*	15,00	20,61	6,52	4,76	2,18
	**	39,77	52,19	27,91	28,23	30,69
$SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}dimer)}$		1,51	0,92	2,57	2,54	2,26
$SiO_{2(aq\text{-}total)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$		1,66	2,08	1,38	1,39	1,44
$SiO_{2(s)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}total)}$		1,64	1,53	3,28	4,93	13,06

*Raportat la cantitatea iniţială de silice dizolvat. **Raportat la cantitatea totală de silice dizolvată. T = 295,15÷299,15 K.

BOTANICAL INSTITUTE LIBRARY

2. Variaţiile observate în raport cu forţa ionică a soluţiilor sau în raport cu concentraţiile individuale ale unor specii ionice din soluţie pot avea un caracter aparent. Corelaţiile intrinseci dintre temperatură, activitatea temodinamică a diferitelor specii din soluţie şi forţa ionică converg spre ideea că forţa ionică reprezintă unul dintre factorii importanţi în evoluţia sistemelor $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$.

3. Rezultatele experimentale obţinute pentru sistemele de reacţie în care s-au utilizat soluţii de silice preparate prin dezagregarea natrolitului, analcimului şi sticlelor vulcanice diferă, într-o anumită măsură, de rezultatele obţinute în sistemele de reacţie în care s-au utilizat soluţiile de silice preparate prin dezagregarea cuarţului (*tabelele IX.14-18*). În principiu, diferenţele constau în valorile mai mari ale $[SiO_{2(aq)}]$ şi în fluctuaţiile mai mai ample ale $[SiO_{2(aq)}]$ înregistrate în funcţie de timpul de reacţie, $[SiO_{2(aq)}]_o$, $[HCl]_o$ şi temperatură. De asemenea, pentru aceste sisteme de reacţie au fost evidenţiate o serie de variaţii sistematice ale $[SiO_{2(aq)}]$ în raport cu forţa ionică a soluţiilor de lucru şi concentraţiile iniţiale ale unor cationi (Al^{3+}; Fe^{3+}; Ca^{2+} şi Mg^{2+}) din soluţie. Este posibil însă ca o parte dintre aceste corelaţii să aibă doar caracter aparent. Lipsa unor date de comparaţie ne obligă deocamdată la o anumită reticenţă în formularea unor interpretări asupra acestor rezultate.

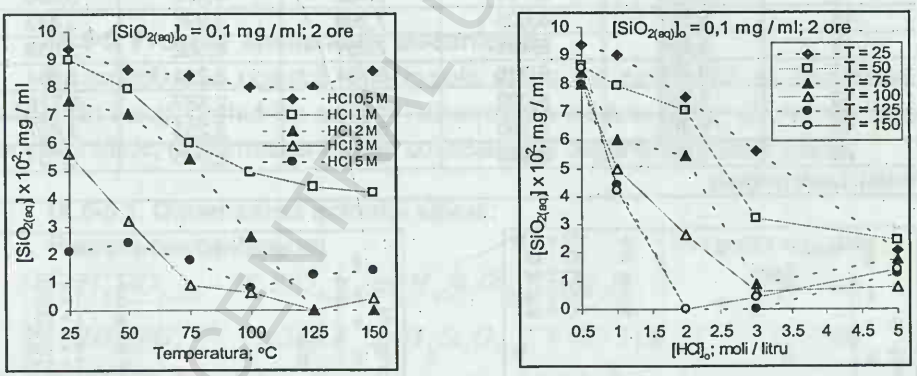


Figura IX.8. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de temperatură la diferite valori ale $[HCl]_0$ şi variaţia în funcţie de $[HCl]_0$ la diferite valori ale temperaturii, pentru sistemul cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 0,1 mg/ml la un timp de reacţie de 2 ore (sisteme analitice: cuarţ / soluţie HCl).

4. Compararea rezultatelor noastre cu datele similare existente în literatură a evidenţiat o serie de neconcordanţe, generate probabil de diferenţele dintre metodologiile de lucru şi metodele analitice utilizate:

(a) Procesele de solubilizare / precipitare a silicei în soluţii apoase nu sunt simetrice, în sensul că „traictoria" urmată în procesul de solubilizare este diferită de cea a procesului de depunere a silicei. În consecinţă, cinetica celor două

procese cuplate va fi diferită, chiar dacă secvenţele de reacţie presupun câteva etape elementare şi intermediari de reacţie comuni.

(b) Atât solubilizarea, cât şi precipitarea silicei în soluţii apoase acide nu sunt procese liniare. Cel mai probabil, sistemele $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ evoluează după „traictorii" parabolice. Apariţia fluctuaţiilor locale în aceste sisteme reprezintă etapele cheie ale procesului de transformare a silicei în faze solide cristaline.

(c) În sistemele $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$, indiferent dacă acestea evoluează în sensul solubilizării sau precipitării, fazele coloidale şi oligomere ale silicei intervin întotdeauna în secvenţele de reacţie. Aceste faze reprezintă etapele din mecanismele de reacţie care determină retenţia silicei într-o anumită fază solidă sau forma ei de levigare în soluţie, fapt care impune considerarea lor la interpretarea mecanismului procesului de silicifiere.

Tabelul IX.14. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de timpul de reacţie şi $[HCl]_0$, pentru sistemele NAT / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ =0,1 mg/ml la T = 295,15÷299,15 K.

$[HCl]_0$ / Timp; ore	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^2$; mg / ml				
2	9,671	9,071	8,115	6,220	3,106
4	9,738	9,014	7,890	5,486	3,242
6	9,840	9,028	7,683	5,028	3,298
10	9,845	8,754	7,482	4,472	3,400
14	9,867	8,605	7,209	3,991	3,443
18	9,889	8,489	7,051	3,562	3,539
24	9,875	8,316	6,784	3,224	3,584
36	9,980	8,022	6,497	2,587	3,776
48	9,988	7,760	6,506	2,253	3,657
72	9,997	6,655	6,574	2,095	3,751

Analist: *Laura Bulgariu.*

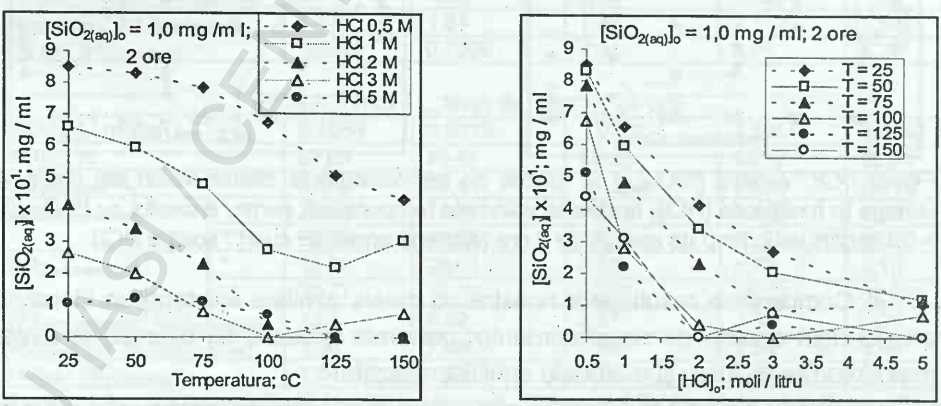


Figura IX.9. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de temperatură la diferite valori ale $[HCl]_0$ şi variaţia în funcţie de $[HCl]_0$ la diferite valori ale temperaturii, pentru sistemul cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 1,0 mg/ml la un timp de reacţie de 2 ore (sisteme analitice: cuarţ / soluţii HCl).

Tabelul IX.15. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de timpul de reacţie şi $[HCl]_0$, pentru sistemele NAT / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ =0,5 mg/ml la T = 295,15÷299,15 K.

$[HCl]_0$ / Timp; ore	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^1$; mg / ml				
2	4,705	4,306	4,073	3,347	0,651
4	4,773	4,238	3,663	2,781	0,763
6	4,694	4,125	3,617	2,456	0,735
10	4,862	4,093	3,295	2,364	0,818
14	4,917	4,030	3,161	1,855	0,952
18	4,891	4,089	2,900	1,527	0,936
24	4,978	4,136	2,792	1,402	1,013
36	4,919	4,230	2,390	0,935	1,025
48	4,996	4,311	2,103	0,707	1,010
72	4,915	4,353	2,226	0,520	0,819

(d) În interpretarea rezultatelor, valorile raportate pentru silicea determinată prin metode spectrofotometrice sau volumetrice trebuie corectate ţinând cont de existenţa fazelor colidale şi oligomere ale silicei, faze care nu pot fi dozate spectrofotometric. Plecând de la aceste consideraţii, diferenţele dintre valorile concentraţiei silicei determinate gravimetric şi valorile determinate spectrofotometric, noi le-am interpretat ca reprezentând concentraţia formelor oligomere ale silicei din soluţiile apoase.

IX.5-5. Procese elementare. Mecanisme

În accepţiunea noastră, principalele etape ale procesului de depunere a silicei din soluţii clorhidrice sunt: (**1**) dimerizarea acidului silicic; (**2**) polimerizarea acidului silicic; (**3**) formarea fazelor coloidale; (**4**) depunerea fazelor solide.

IX.5-5.1. Dimerizarea acidului silicic:

Procese elementare:

$$H_4SiO_{4(aq)} + H_4SiO_{4(aq)} \Leftrightarrow H_6Si_2O_{7(aq)} + H_2O \qquad \text{(IX.1-a)}$$

$$2H_xSiO_4^{(4-x)-} + x.H_3O^+ \Leftrightarrow H_6Si_2O_{7(aq)} + (x+1).H_2O \qquad \text{(IX.1-b)}$$

în care: $H_xSiO_4^{(4-x)-}$ - forme deprotonate ale acidului silicic.

Disocierea acidului silicic este puternic influenţată de pH, valoarea acestuia în sistem determinând forma sub care acidul silicic participă la reacţiile de dimerizare, trimerizare, micelizare sau policondensare avansată. De asemenea, valorile constantelor de aciditate ale acidului silicic sunt dependente de valoarea pH-lui, ceea ce face ca echilibrele de ionizare a acidului silicic să funcţioneze ca regulator cinetic, determinând în bună măsură atât „traictoria" urmată de proces, cât şi viteza acestuia:

$$H_4SiO_4 + H_2O \Leftrightarrow H_3SiO_4^- + H_3O^+; \quad K_{a.1} = 2{,}2 \cdot 10^{-10} \qquad \text{(IX.2-a)}$$

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$H_3SiO_4^- + H_2O \Leftrightarrow H_2SiO_4^{2-} + H_3O^+; \quad K_{a.2} = 2{,}0 \cdot 10^{-12} \qquad \text{(IX.2-b)}$$

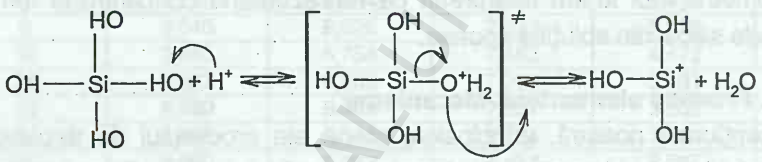
$$H_2SiO_4^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HSiO_4^{3-} + H_3O^+; \quad K_{a.3} = 1{,}0 \cdot 10^{-12} \qquad \text{(IX.2-c)}$$

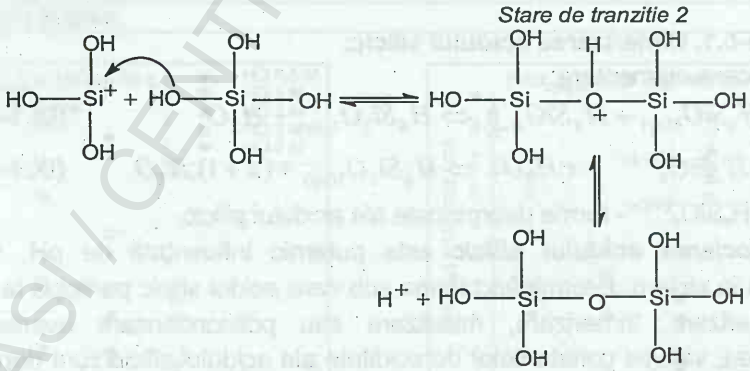
$$HSiO_4^{3-} + H_2O \Leftrightarrow SiO_4^{4-} + H_3O^+; \quad K_{a.4} = 1{,}0 \cdot 10^{-12} \qquad \text{(IX.2-d)}$$

(constantele de aciditate – după *Teoreanu et al., 1972*)

Ţinând cont de faptul că $H_4SiO_{4(aq)}$ este un acid foarte slab în toate treptele de disociere şi de faptul că s-a lucrat în soluţii cu caracter puternic acid, rezultă că $H_4SiO_{4(aq)}$ este specia care intervine dominant din punct de vedere cantitativ în desfăşurarea proceselor, cel puţin în etapele iniţiale. Fluctuaţiile de pH care pot interveni în sistemele $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ *(Bulgariu et al., 1998; 1999)* şi creşterea locală şi temporară a valorii pH-lui pot determina intervenţia în mecanismul de reacţie a unora dintre formele deprotonate ale acidului silicic. Acest lucru apare doar la valori mari ale timpului de reacţie, $[SiO_{2(aq)}]_o$ mari şi $[HCl]_o$ mici. Ca urmare, în sistemele studiate, probabilitatea cea mai mare de realizare o va avea reacţia (IX.1-a).

Mecanismul propus pentru reacţia (IX.1-a):





Mecanismul propus pentru reacţia (IX.1-b):

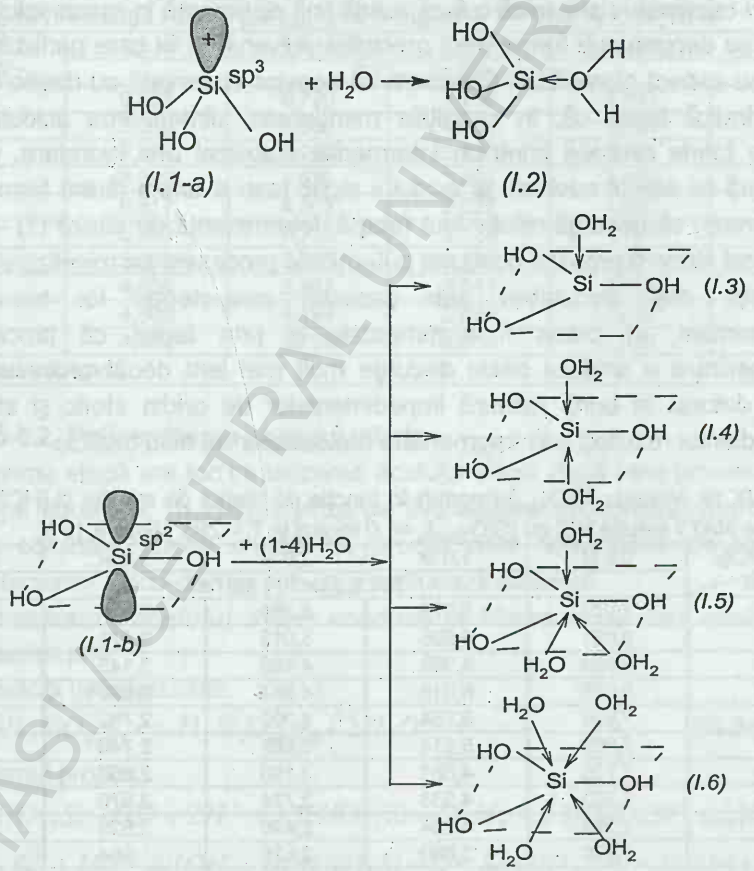
$$(HO)_3Si - OH + H^+ \Leftrightarrow (HO)_3Si - O^+H_2 \Leftrightarrow (HO)_3Si^+ + H_2O$$

$$(HO)_3Si^+ + {}^-O - Si(OH)_3 \Leftrightarrow (HO)_3Si - O - Si(OH)_3$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În opinia noastră, interferenţa în mecanismul de reacţie a formelor deprotonate ale acidului silicic are caracter întâmplător şi practic nesemnificativ asupra dinamicii globale.

Conform mecanismelor propuse, după atacul electrofil al ionului H^+ la nivelul atomului de oxigen de la o grupare OH a acidului silicic, se formează intermediarul (I.1). Concomitent cu formarea acestui intermediar, atomul de siliciu poate trece de la hibridizarea sp^3 la o hibridizare sp^2 (intermediarul I.1-b, adoptând o structură trigonal-plană) sau îşi poate conserva starea de hibridizare (intermediarul I.1-a, adoptând o structură pseudotetraedrică). Intermediarul format, indiferent de structura pe care o adoptă, se poate stabiliza prin hidratare sau prin atacul nucleofil al unei molecule de acid silicic:



Calculele efectuate prin metode mecano-cuantice şi datele spectrale indică o probabilitate mai mare pentru intermediarii (I.2) şi (I.4), la ultimul fiind posibilă şi

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

o stabilizare avansată prin formarea de legături de hidrogen intramoleculare (*F. Liebau, 1984; J.Sauer, 1987; J.C.Westall, 1987; B.Wehril, 1989; A.C.Lasaga şi G.V.Gibbs, 1989; 1990; P.Ugliengo et al., 1990*). Formarea acestor intermediari în etapa de dimerizare a acidului silicic are influenţe foarte importante asupra cineticii proceselor ulterioare, condiţionând mecanismul de polimerizare avansată a acidului silicic şi prin aceasta caracteristicile fazei solide care se depune din soluţie.

Ţinând cont de faptul că în sistemele caracterizate prin valori mici ale $[SiO_{2(aq)}]_o$ şi valori mari ale $[HCl]_o$ fazele coloidale şi cele solide se formează doar în mică măsură, rezultă că procesul global este limitat predominant la dimeri ai acidului silicic solubili în apă. În sistemele amintite, după timpul de monitorizare, apare în cantitate relativ mică o fază solidă fină dispersată în masa soluţiei, care în timp se depune sub forma unui precipitat pulverulent în care particulele fazei solide au aspect glomerular. Coroborarea acestor observaţii cu datele de ordin cinetic indică faptul că, în condiţiile menţionate, dimerizarea acidului silicic decurge foarte probabil printr-un intermediar stabilizat prin hidratare, ceea ce determină ca atacul nucleofil al acidului sicilic (sau a uneia dintre formele sale deprotonate) să decurgă relativ lent (etapă determinantă de viteză !?) – proces împiedicat steric şi probabil concurat puternic de procesele de micelizare. Aceste observaţii, deşi discutabile sub aspectul consistenţei lor teoretice şi experimentale, ar putea fi argumentate şi prin faptul că procesul de depolimerizare a acidului silicic decurge mult mai lent decât procesul invers, aspect datorat în bună măsură impedimentelor de oridin steric şi stabilizării intermediarilor rezultaţi prin fragmentare moleculelor de acid disilicic.

Tabelul IX.16. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de timpul de reacţie şi $[HCl]_o$, pentru sistemele NAT / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ =1,0 mg/ml la T = 295,15÷299,15 K.

$[HCl]_o$ / Timp; ore	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^1$; mg / ml				
2	7,976	6,979	5,254	3,984	1,547
4	8,081	6,835	5,015	3,471	1,419
6	8,023	6,392	4,458	3,145	1,366
10	8,078	6,018	4,247	3,090	1,265
14	7,934	5,754	4,002	2,782	1,241
18	7,908	5,514	3,485	2,740	1,371
24	7,735	4,881	3,190	2,857	1,670
36	7,513	4,533	2,724	2,870	1,463
48	7,291	4,254	2,490	2,629	1,280
72	7,030	3,880	2,626	1,954	1,112

Valorile determinate pentru ordinul de reacţie şi energia de activare, pentru etapa de dimerizare a acidului silicic sunt 1,7623÷2,0152, respectiv

48,4987÷60,7312 Kj/mol, valori sensibil influenţate de $[SiO_{2(aq)}]_o$ şi $[HCl]_o$, indicând prin aceasta atât efectul catalitic manifestat de $H^+_{(aq)}$ asupra procesului de dimerizare, cât şi rolul esenţial pe care îl are această etapă în dinamica globală a sistemului $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$. Un fapt important care rezultă din datele experimentale este că valoarea $[H^+_{(aq)}]$ este determinantă pentru stabilirea raportului monomer / dimer în soluţie. Acest raport, la rândul său, determină forma polimorfă sub care se depune silicea din soluţie. Conform mecanismelor propuse pentru dimerizarea acidului silicic, valoarea $[HCl]_o$ intervine ca un factor de selectivitate pentru secvenţele de reacţii din mecanismul de polimerizare avansată a silicei în soluţii acide.

Tabelul IX.17. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de timpul de reacţie şi $[HCl]_o$, pentru sistemele NAT / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ =2,0 mg/ml la T = 295,15÷299,15 K.

$[HCl]_o$ / Timp; ore	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}] \times 10^1$; mg / ml				
2	9,002	6,729	4,705	3,900	2,785
4	8,230	6,000	4,050	3,385	2,862
6	7,345	5,255	3,822	2,703	2,868
10	6,859	4,579	3,424	2,486	2,849
14	6,517	4,002	3,076	1,800	2,793
18	5,963	3,739	3,130	1,798	2,179
24	5,503	3,583	3,153	1,201	2,184
36	4,950	3,927	3,011	0,843	1,210
48	4,800	4,194	2,550	0,649	0,243
72	4,587	3,150	0,318	0,528	-

Analist: *Laura Bulgariu.*

IX.5-5.2. Polimerizarea acidului silicic.

În prima etapă are loc trimerizarea acidului silicic, după care procesul poate evolua pe două căi: (**b.1**) polimerizarea avansată a silicei; (**b.2**) formarea de sisteme coloidale. Calea urmată de proces este determinată de rezultanta acţiunii factorilor fizico-chimici sub care evoluează sistemul.

Trimerizarea acidului silicic conduce la trimeri ciclici sau aciclici şi se poate realiza prin:

a) reacţii trimoleculare:

$$3H_4SiO_{4(aq)} \Leftrightarrow H_8Si_3O_{10(aq)} + 2H_2O \qquad \text{(IX.3-a)}$$

Mecanismul propus:

$$2(HO)_3Si-OH + 2H^+ \Leftrightarrow 2(HO)_3Si-O^+H_2 \Leftrightarrow 2(HO)_3Si^+ + 2H_2O$$

$$2(HO)_3Si^+ + HO-Si(OH)_3 \Leftrightarrow (HO)_3Si-O-Si(OH)_2-O-Si(OH)_3 + 2H^+$$

b) reacţii bimoleculare:

$$H_4SiO_{4(aq)} + (OH)_3Si-O-Si(OH)_3 \Rightarrow H_8Si_3O_{10} + 2H_2O \quad \text{(IX.3-b)}$$

Tabelul IX.18. Variaţia $[SiO_{2(aq)}]$ (mg/ml) în funcţie de timpul de reacţie şi $[HCl]_0$, pentru sistemele NAT / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ =3,0 mg/ml la T = 295,15÷299,15 K.

$[HCl]_0$ / Timp; ore	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
	$[SiO_{2(aq)}]$; mg / ml				
2	1,091	0,684	0,512	0,253	0,194
4	1,036	0,522	0,473	0,259	0,186
6	0,958	0,497	0,406	0,275	-
10	-	0,573	0,369	0,283	0,184
14	0,758	-	0,331	0,276	-
18	-	0,518	0,287	0,226	0,137
24	0,625	0,481	0,314	0,185	-
36	-	0,423	0,345	0,240	0,037
48	0,536	0,388	0,312	0,165	-
72	0,518	0,286	0,220	0,021	-

Analist: *D.Bulgariu.*

Dintre cele două mecanisme cel mai probabil este (IX.3-b), acesta fiind favorizat atât termodinamic, cât şi cinetic. Contribuţia reacţiei (IX.3-a) devine semnificativă în sistemele cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ mari şi la $[HCl]_0$ relativ ridicate.

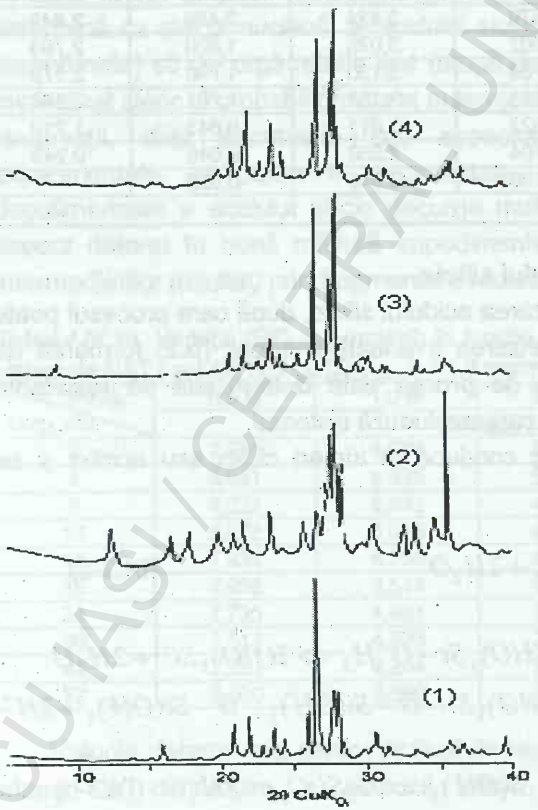


Figura IX.10. Spectrele de difracţie cu raze X pentru fazele solide formate din sistemele cuarţ / soluţie HCl cu $H_4SiO_{4(aq)}]_0$ = 1,0 mg.cm^{-3} şi $[HCl]_0$ = 1,0 M (1), $[HCl]_0$ = 2,0 M (2); $[HCl]_0$ = 3,0 M (3), $[HCl]_0$ = 5,0 M (4). Timp de reacţie: 110 zile.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Polimerizarea avansata a acidului silicic se poate realiza în trei direcţii: (**a**) formarea catenelor siloxanice liniare; (**b**) formarea catenelor siloxanice ramificate; (**c**) formarea catenelor siloxanice ciclice. Reacţiile prin care se pot realiza aceste procese pot fi: monomoleculare (ciclizare intramoleculară); bimoleculare sau trimoleculare. Deocamdată este dificil de precizat care dintre aceste reacţii sunt favorizate, cu atât mai dificilă fiind evaluarea loc cantitativă.

Având în vedere că, în sistemele de reacţie cu valori mici ale $[SiO_{2(aq)}]_o$, la valori mari ale $[HCl]_o$, fazele solide finale analizate indică prezenţa predominantă a cristobalitului şi opalului (*figurile IX.10;11;13;15*), se poate presupune că, în aceste sisteme de reacţie, procesul a evoluat prin reacţii de ciclizare. În celelalte sisteme, la aceleaşi valori ale timpului de reacţie, în fazele solide finale predomină silicea amorfă şi opalul. Aceaste observaţii nu pot susţine însă cu certitudine una sau alta din căile posibile de evoluţie a sistemului de reacţie iniţial, deoarece intervenţia în mecanismul de reacţie a fazelor coloidale modifică radical natura produsului final.

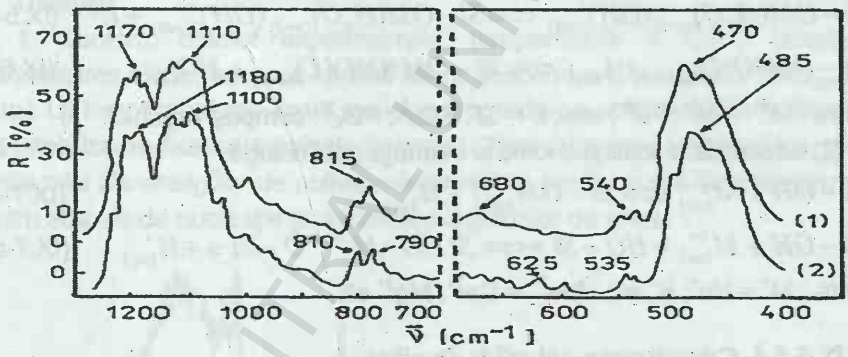


Figura IX.11. Spectrele de IR ale fazelor solide obţinute din sistemele $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$–HCl: (1) faza solidă (calcedonie ± cristobalit) din sistemul cu: $[H_4SiO_{4(aq)}]_o$ = 0,5 mg.cm^{-3}; $[HCl]_0$ = 5 M, timp de reacţie: 110 zile; (2) faza solidă (calcedonie ± opal) obţinută din sistemul cu: $[H_4SiO_{4(aq)}]_o$ = 0,5 mg.cm^{-3}; $[HCl]_0$ = 1 M, timp de reacţie: 110 zile (după *O.G.Iancu şi D.Bulgariu, 2003*).

IX.5-5.3. Formarea fazelor coloidale

La depunerea silicei din soluţii, formarea fazelor coloidale poate influenţa mecanismul de reacţie pe următoare căi: (**1**) retenţia temporară a silicei dizolvate (sub forma monomeră sau oligomeră), ceea ce se reflectă în scăderea vitezei procesului global şi a vitezelor unor procese elementare (în special dimerizarea silicei); (**2**) tranziţia silicei dizolvate în faza solidă finală printr-un proces de „coagulare" a sistemelor coloidale formate, fără ca aceasta să parcurgă etapa de polimerizare avansată – ceea ce se reflectă în natura fazei solide finale; (**3**)

procesele de adsorbţie şi complexare la interfaţa gel / soluţie, care pot determina apariţia unor fluctuaţii locale ale pH-lui şi forţei ionice (*D.Bulgariu et al., 1998 ; 2000*), cu consecinţe importante asupra termodinamicii şi cineticii procesului global şi a etapelor elementare de reacţie.

Mecanismele propuse pentru procesul de micelizare a acidului silicic:

(**1**) coordinarea cationilor metalici existenţi în soluţie, urmată de o succesiune de procese de hidroliză şi schimb de liganzi (mai ales în etapele finale ale procesului global) - principalele secvenţe de reacţii posibile:

$$\equiv Si-OH + M^{3+}_{(aq)} \Leftrightarrow \equiv Si-OH.M^{3+}_{(ads)} \Leftrightarrow \equiv Si-OM^{2+}_{(ads)} + H^{+} \quad \text{(IX.4-a)}$$

$$\equiv Si-OM^{2+}_{(ads)} + H_2O \Leftrightarrow \equiv Si-OM(OH)^{+}_{(ads)} + H^{+} \quad \text{(IX.4-b)}$$

$$\equiv Si-OM(OH)^{+}_{(ads)} + H_2O \Leftrightarrow \equiv Si-OM(OH)_{2(ads)} + H^{+} \quad \text{(IX.4-c)}$$

$$\equiv Si-OH + M^{3+}_{(aq)} + x.H_2O \Leftrightarrow \equiv Si-OM(H_2O)^{2+}_{x(ads)} \quad \text{(IX.5-a)}$$

$$\equiv Si-OM(H_2O)^{2+}_{x(ads)} \Leftrightarrow \equiv Si-OM(H_2O)_{(x-1)}(OH)^{+}_{(ads)} + H^{+} \quad \text{(IX.5-b)}$$

$$\equiv Si-OM(H_2O)_{(x-1)}(OH)^{+}_{(ads)} \Leftrightarrow \equiv Si-OM(H_2O)_{(x-2)}(OH)^{o}_{2(ads)} + H^{+} \quad \text{(IX.5-c)}$$

$$\equiv Si-OM(OH)_{2(ads)} + L_{(aq)} \Leftrightarrow \equiv Si-OM(OH)(L)_{(ads)} + HO^{-}_{(aq)} \quad \text{(IX.6)}$$

în care : M^{3+} = Al^{3+}; Fe^{3+}; etc.; L = Cl^{-}; SO_4^{2-}; PO_4^{3-}; compuşi organici.

(**2**) adsorbţia şi schimbul ionic la interfaţa gel / soluţie:

$$\equiv Si-OH + M^{+}_{(aq)} \Leftrightarrow \equiv Si-OM_{(ads)} + H^{+}_{(aq)} \quad \text{(IX.7-a)}$$

$$\equiv Si-OH + M^{2+}_{(aq)} + HO-Si \equiv \Leftrightarrow \equiv Si-O^{-}.M^{2+}.^{-}O-Si \equiv + H^{+}_{(aq)} \quad \text{(IX.7-b)}$$

în care : M^{+} = Na^{+}; K^{+} etc.; Me^{2+} = Ca^{2+}; Mg^{2+} etc.

IX.5-5.4. Cristalizarea gelurilor de silice

Etapele generale ale procesului de cristalizare a gelurilor de silice (în ipoteza autocatalitică a procesului): (**1**) perioada de inducţie, în care are loc formarea gelurilor de silice prin polimerizarea anionilor silicat, urmată de depolimerizarea acestuia sub acţiunea H^{+} cu rol de catalizator; (**2**) perioada de agregare cristalină (cu caracter stereospecific) a unităţilor rezultate prin depolimerizarea silicei, în care cristalele care se formează au rol autocatalitic (*R.K.Iler, 1979; F.Liebau, 1984; S.P.Zhdanov et al., 1991; P.M.Dove şi J.D.Rimstidt, 1994; M.Dietzel şi E. Udowski, 1995; A.Sayari şi P.Liu, 1997; K.Sinkó şi L.Pöppl, 2002; S.V. Patwardhan et a., 2002*).

Energia de activare pentru etapa de creştere a nucleelor de cristalizare, evaluată din datele experimentale, este de 10÷15 Kcal/mol, aproape egală cu energia necesară deshidratării anionilor silicat din soluţiile apoase în etapele

preliminare polimerizării lor (*figura IX.12*). Energia de activare pentru etapa de creştere a cristalelor a fost estimată la 14÷38 Kcal/mol, în bună concordanţă cu alte rezultate din literatură (*M.F.Hocella Jr. şi A.F.White, 1990; W.H.Casey, 1994; P.M.Dove şi J.D.Rimstidt, 1994; M.Dietzel, 2000; M.Karlsson et al., 2001*).

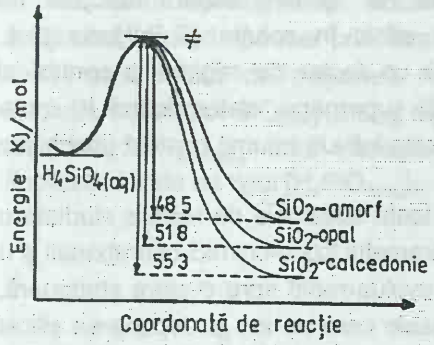


Figura IX.12. Reprezentarea schematică a evoluţiei sistemelor $SiO_{2(s)}$–$SiO_{2(aq)}$. Pe diagramă sunt date valorile energiilor de activare pentru procesele globale de depunere a polimorfilor silicei (*D.Bulgariu et al., 1999; 2000*). Notaţii: (≠) complex activat.

Discuţii

1. Conform datelor experimentale, temperaturile < 125°C favorizează polimerizarea silicei, ceea ce explică aliura descendentă a curbelor $[SiO_{2(aq)}]_o$ = f (timp). La temperaturi mai mari, are loc retrogradarea echilibrului de polimerizare şi destabilizarea fazelor coloidale formate. Observaţia este susţinută de valorile relativ mici ale energiilor de activare determinate pentru etapa de polimerizare şi pentru etapele de nucleaţie şi cristalizare a gelurilor de silice.

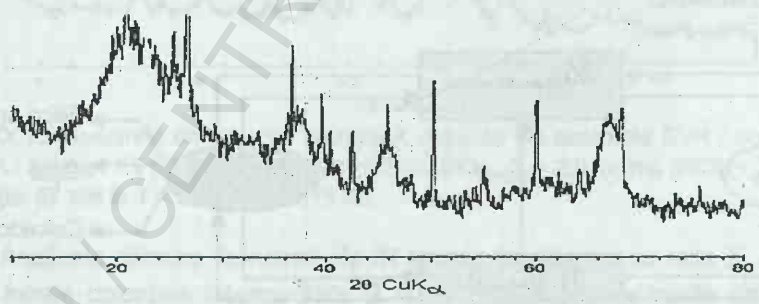


Figura IX.13. Spectrul de difracţie cu raze X pentru faza solidă obţinută din sistemul SVR / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 0,1 mg/ml, $[HCl]_0$ = 0,5 M, timp de reacţie: 87 zile la T = 295,15÷299,15 K.

2. Din rezultatele şi interpretările prezentate, se desprind două concluzii importante:

(a) etapele elementare ale proceselor rapide (iniţiale) de alterare supergenă, prin cinetica lor extrem de sensibilă la fluctuaţiile factorilor fizico-chimici ai

sistemelor hidrogeochimice, constituie probabil etapele cheie ale dinamicii globale a silicei, iar prin regimul competitiv de desfăşurare aceste etape elementare imprimă proceselor de migrare şi diferenţiere geochimică o selectivitate deosebită;

(b) influenţele directe manifestate de Fe^{3+} şi Al^{3+} asupra reacţiilor de polimerizare şi copolimerizare a acidului silicic în soluţie (*D.Bulgariu şi L. Dragomir, 2000; 2001*) constituie probabil un factor de reglare şi control al proceselor de migrare a silicei în condiţii supergene, determinând în mare măsură forma sub care poate să apară acesta într-un anumit context geochimic (*figurile IX.10;11;15*).

3. Datele experimentale indică pentru toate sistemele de reacţie studiate o variaţie neliniară a $[SiO_{2(aq)}]$ în funcţie de parametrii fizico-chimici operaţionali şi o tendinţă a sistemelor $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ de a evolua rapid spre o stare staţionară. Aceste tendinţe sugerează faptul că procesele care au loc la depunerea silicei din soluţii acide urmează, cel mai probabil, o cinetică mixtă (*figura IX.14*), rezultată din contribuţia a două mecanisme limită posibile:

(a) un mecanism care presupune tranziţia sistemelor $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ prin faze de silice coloidală – evoluţia sistemelor $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ după acest mecanism conduce în special la silice amorfă şi opal;

(b) un mecanism care presupune tranziţia sistemelor $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ prin faze oligomere (dimere sau trimere) ale acidului silicic – evoluţia sistemelor $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ după acest mecanism conduce la depunerea silicei sub formă de opal şi cristobalit.

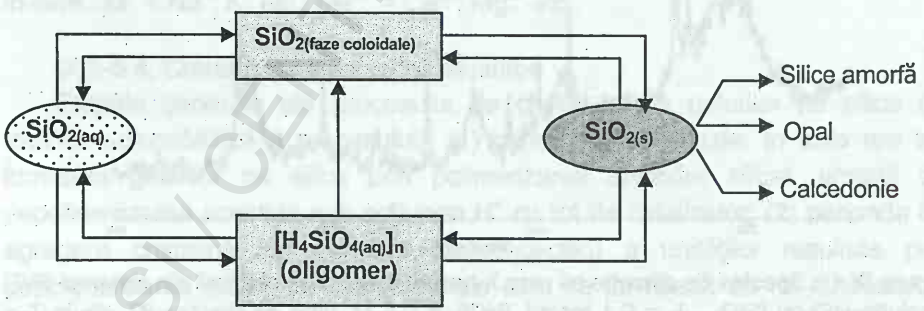


Figura IX.14. Principalele secvenţe de transformare prin care se realizează depunerea silicei din soluţii acide (*D.Bulgariu, 2002*).

Posibilitatea intervenţiei celor două mecanisme limită în procesele de depunere a silicei din soluţii acide a fost confirmată de: interpretările cinetice şi termodinamice efectuate asupra sistemelor $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ studiate experimental

(*D.Bulgariu et al., 1999; 2000*), analizele chimice şi fizico-chimice pe fazele solide izolate din sistemele analitice studiate (*D.Bulgariu, 2002; O.G.Iancu şi D. Bulgariu, 2003*); studiile efectuate asupra dinamicii sistemelor sticlă vulcanică / soluţie şi feldspat / soluţie.

Conform reprezentărilor noastre, evoluţia sistemelor $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ se realizează în mod necesar prin faza $[H_4SiO_{4(aq)}]_n$ (n – grad de polimerizare; n = 1÷3) reprezentată de oligomeri rezultaţi prin polimerizarea acidului silicic. Evoluţia sistemelor $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ se poate realiza cu sau fără trecerea prin faza coloidală, $SiO_{2(coloid.)}$, însă totdeauna în mecanismul de transformare vor fi implicate fazele de tipul $[H_4SiO_{4(aq)}]_n$.

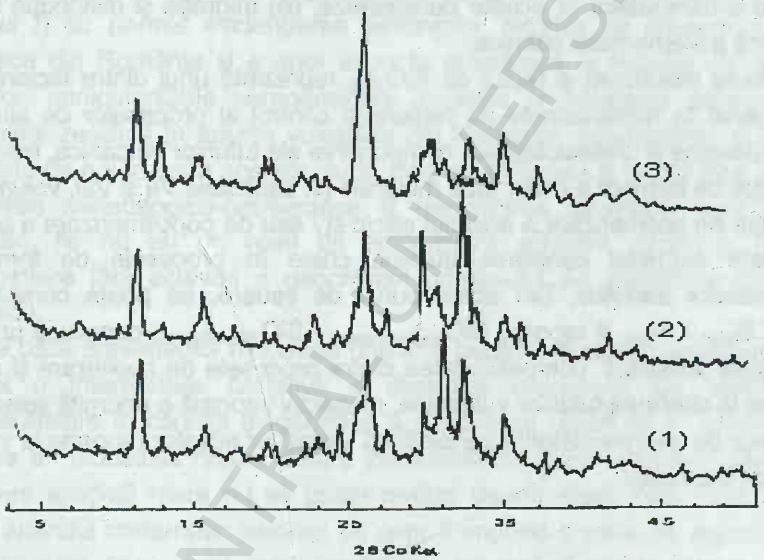


Figura IX.15. Spectrele de difracţie cu raze X obţinute din sistemele SVR / soluţie HCl (1), SVA / soluţie HCl (2) şi ANA / soluţie HCl cu $[SiO_{2(aq)}]_0$ = 2,0 mg/ml, $[HCl]_0$ = 3 M, timp de reacţie: 87 zile la T = 295,15÷299,15 K.

4. Analizele chimice, spectrele de IR şi cele de difracţie cu raze X, obţinute pentru fazele coloidale intermediare şi fazele solide finale, izolate din câteva sisteme de reacţie (*figurile IX.10;11;13;15*), au indicat faptul că din sistemele de reacţie cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ < 0,5 mg/ml, la $[HCl]_o$ = 2÷5 M, T = 25÷75 °C şi valori ale timpului de reacţie > 48 ore, silicea din soluţiile acide se depune, cel mai probabil, sub formă de silice amorfă şi posibil calcedonie. Din sistemele de reacţie cu $[SiO_{2(aq)}]_o$ >1 mg/ml, la concentraţii mici ale HCl, T > 75°C şi la valori mici ale timpului de reacţie, silicea se depune din soluţiile acide cel mai probabil sub formă de silice amorfă sau opal. În cazul sistemelor analitice obţinute prin

dizolvarea probelor de sticlă vulcanică, natrolit şi analcim, cationii Al^{3+} şi Fe^{3+} intervin direct în mecanismele de polimerizare a acidului silicic (*figurile IX.12; 14*), astfel că fazele solide care se depun din aceste sisteme sunt mult mai variate şi mai complexe.

5. Dinamica sistemelor $SiO_{2(aq)}$–$SiO_{2(s)}$ este esenţială pentru geochimia proceselor de alterare a tufurilor vulcanice, deoarece de evoluţia acestor sisteme depinde: (**a**) forma sub care se depune silicea în paragenezele zeolitice (aceasta constituind şi un indicator pentru condiţiile şi modul de formare a mineralelor zeolitice); (**b**) tipul de zeoliţi care se pot forma şi stabilitatea lor relativă în mediile de formare; (**c**) caracteristicile paragenezelor zeolitice şi modul specific de asociere a mineralelor în aceste parageneze; (**d**) migraţia şi distribuţia inter- şi intrafazică a elementelor chimice.

Trebuie menţionat şi faptul că $SiO_{2(aq)}$ reprezintă unul dintre factorii cu rol fundamental în mecanismele de reglare şi control al proceselor de alterare a sticlei vulcanice şi cristaloclastelor componente ale tufurilor vulcanice, respectiv a proceselor de formare a noilor faze minerale (*v. capitolele VII şi VIII, volumul II*).

Etapa de polimerizare a acidului silicic şi / sau de copolimerizare a acestuia cu anionii aluminat constituie etapele cheie în procesele de formare a paragenezelor zeolitice. Din acest punct de vedere, se poate considera că raportul $Si_{(aq)}$ / $Al_{(aq)}$ şi raportul $SiO_{2(aq\text{-}monomer)}$ / $SiO_{2(aq\text{-}oligomer)}$ constituie principalii factori care „mediază" competitivitatea dintre procesele de zeolitizare şi cele de argilizare la alterarea tufurilor vulcanice, respectiv imprimă o anumită selectivitate proceselor de alterare datorită sensibilităţii variaţiilor acestor rapoarte la variaţiile condiţiilor de mediu.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

X

MODELUL POLICICLIC OSCILANT ÎN SISTEM GEOAUTOCLAVĂ. APLICAŢII LA EVALUAREA CANTITATIVĂ A ALTERĂRII TUFURILOR VULCANICE

Studiul statistic privind distribuţia tufurilor vulcanice din România în raport cu natura petrografică, structura, tipul dominant şi gradul relativ de alterare (*tabelele IV.15;16; capitolul IV, volumul I*), respectiv studiul de sinteză realizat asupra chimismului tufurilor vulcanice şi zeoliţilor autigeni din România (*capitolul IV, volumul I*) au permis evidenţierea tendinţelor relative de alterare a tufurilor vulcanice din România şi a unor aspecte referitoare la formele de apariţie a zeoliţilor, particularităţile paragenezelor zeolitice şi corelaţiile genetice dintre mineralele zeolitice în tufurile vulcanice din România. Interpretările şi ipotezele formulate de noi în baza acestor studii, deşi sunt intuitive şi relativ bine susţinute de datele mineralogico-petrografice şi geochimice existente, sunt fie prea generale, fie nu au un nivel de aproximare suficient pentru a realiza o reprezentare fără echivoc a geochimiei procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice.

Pe baza prevederilor modelului policiclic oscilant în sistem geoautoclavă s-a realizat o interpretare calitativă a dinamicii proceselor de zeolitizare şi transzeolitizare în condiţii diagenetice şi supergene (*capitolul V, volumul II*). O aplicare a modelului nostru pentru zăcăminte de tufuri vulcanice zeolitice cu extindere spaţială mare nu se poate realiza deocamdată, date fiind, pe de o parte, aparatul matematic laborios pe care îl impune o astfel de aplicaţie şi, pe de altă parte, lipsa unor date (geologice, mineralogico-petrografice şi fizico-chimice) suficient de exacte în baza cărora să poată fi operate aproximaţiile de lucru ale modelului. Desigur, modelarea unui sistem geologic cu extinderi spaţiale şi grade de heterogenitate mari, de cele mai multe ori caracterizate prin fluctuaţii geotectonice, atât cu caracter local, cât şi cu caracter global, necesită o reformulare a premizelor de lucru, aproximaţiilor şi metodelor de calcul utilizate de noi până în acest moment. Din acest motiv, ne-am limitat la aplicaţii pentru ocurenţe cu extindere redusă şi pentru care datele furnizate de literatura de specialitate sunt suficient de exacte.

Posibilitatea de aplicare a modelului policiclic oscilant în sistem geoatuclavă în vederea evaluării cantitative a alterării tufurilor vulcanice fost realizată pentru patru aflorimente din perimetrele Nereju (jud. Vrancea), Colina Iris, Cojocna şi

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pâglişa (jud. Cliuj). Practic au fost urmărite următoarele aspecte: (**1**) evaluarea probabilităţiilor de transformare a sticlelor vulcanice de compoziţie riolitică – riodacitică în raport cu variaţiile factorilor fizico-chimici între limitele corespunzătoare facisului duclicol şi faciesului salmastru; (**2**) evaluarea dinamicii şi mobilităţii reale a elementelor chimice formatoare de minerale în procesele de alterare a tufurilor vulcanice (în special în procesele de zeolitizare şi transzeolitizare); (**3**) evaluarea condiţiilor de paleomediu corespunzătoare formării paragenezelor zeolitice din tufurile vulcanice zeolitice reprezentative de pe teritoriul României.

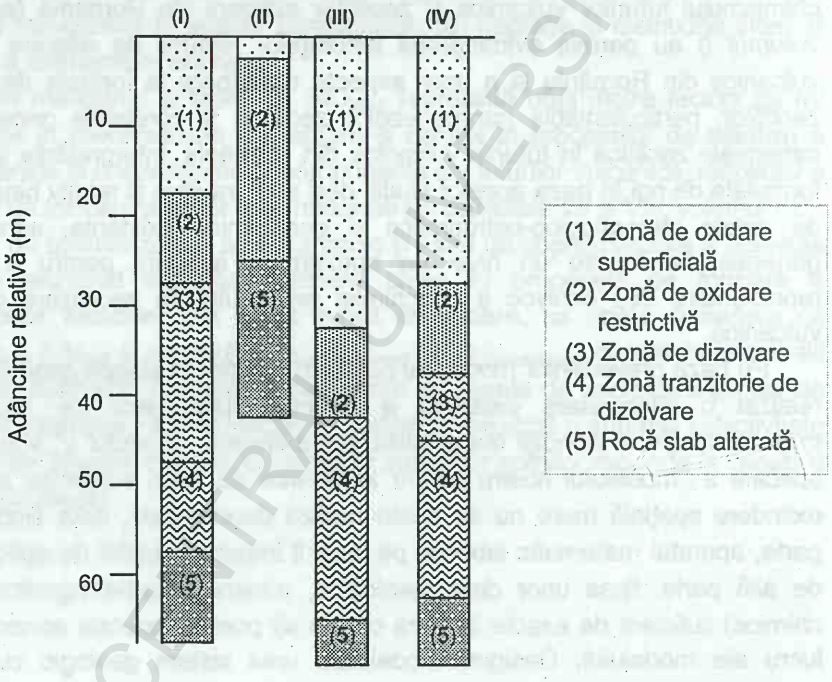


Figura X.1. Distribuţia zonelor de alterare în aflorimentele studiate: (I) perimetrul Nereju, jud Vrancea; (II) perimetrul Pâglişa; (III) perimetrul Colina Iris; (IV) perimetrul Cojocna. Diagrama a fost realizată în baza datelor mineralogice, petrografice şi geochimice prezentate în *capitolul IV* şi *anexa 8* (*volumul I*). Pentru stabilirea succesiunii şi extinderii relative a zonelor de alterare s-a ţinut cont şi de modurile probabile de circulaţie a soluţiilor şi oxigenului în raport cu particularităţile geologice ale aflorimentelor (*figura X.2*), concordant cu aproximaţiile adoptate privind modul de variaţie locală a factorilor fizico-chimici sub care evoluează procesele de alterare a tufurilor vulcanice (*figurile IV.6;7: volumul I*). Distribuţia prezentată are caracter relativ datorită incertitudini datelor geologice, stratigrafice, petrografice şi mineralogice pentru aflorimentele respective.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

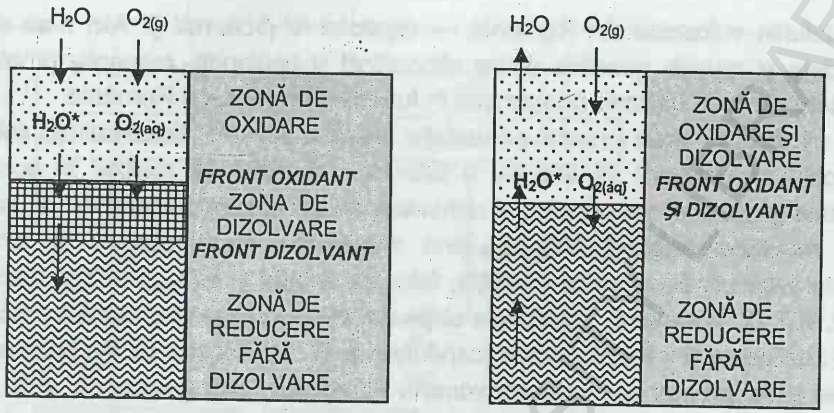


Figura X.2. Caracteristicile fizico-chimice ale alterării tufurilor vulcanice din România în funcţie de modul de circulaţie a soluţiilor şi oxigenului. Modificările mineralogice relative din zonele de alterare pentru perimetrele luate în discuţie, în ipoteza că direcţiile de circulaţie a soluţiilor şi oxigenului (corespunzătoare celor două cazuri limită) variază ciclic, au fost aproximate în acord cu premizele discutate în *paragraful IV.9-2 (volumul I)* şi rezultatele experimentale prezentate în *capitolele VII, VIII, IX (volumul II)*.

Stabilirea direcţiilor de alterare şi a probabilităţilor de transformare

Atât pentru sticla vulcanică de compoziţie riolitică-riodacitică, cât şi pentru principalele componente minerale ale tufurilor vulcanice din perimetrele pe care s-a încercat aplicarea modelului nostru, stabilirea direcţiilor de alterare şi a probabilităţilor de transformare s-au realizat pe baza următoarelor premize:

1. Caracteristicile petrografice, mineralogice şi geochimice ale tufurilor vulcanice reprezentative de pe teritoriul României şi caracteristicile geologice ale perimetrelor studiate → *capitolul IV*; *anexa 8* (*volumul I*). Distribuţia zonelor de alterare pentru aflorimentele luate în discuţie este prezentată în *figura X.1*.

2. Tendinţele individuale de alterare ale componentelor minerale din componenţa tufurilor vulcanice → *paragraful IV.9-2* (*volumul I*). Pentru calcule s-au utilizat numai componentele minerale principale (care intră în compoziţia tufului cu o pondere mai mare de 5 %). În *figura X.3* sunt prezentate reacţiile posibile la alterarea tufurilor vulcanice riolitice vitroclastice. La efectuarea calculelor, în prima etapă (primul nivel de aproximare) s-au luat în considerare procesele principale (redate cu linie continuă în *figura X.3*). În etapa a doua (al doilea nivel de aproximare) au fost luate în calcul şi procesele secundare (redate cu linii întrerupte în *figura X.3*) numai în măsura în care datele existente au fost suficiente.

3. Formele de apariţie a mineralelor zeolitice şi paragenezele acestora, respectiv paragenezele silicaţilor autigeni care apar cu frecvenţa cea mai mare

în tufurile vulcanice din România → *capitolul IV (volumul I)*. Aici s-au avut în vedere şi relaţiile genetice dintre clinoptilolit şi heulandit, respectiv problemele legate de paragenezele analcimului în tufurile vulcanice din România.

4. Aproximarea modului de variaţie locală a factorilor fizico-chimici sub care evoluează procesul de alterare a tufurilor vulcanice s-a realizat în acord cu: datele geologice, petrografice şi mineralogice din literatură (*capitolul IV, volumul I*); rezultatele proprii obţinute prin modelarea experimentală a dinamicii sistemelor sticlă vulcanică / soluţie, feldspat soluţie şi $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ (*capitolele VII, VIII, IX; volumul II*); rezultatele obţinute prin modelarea teoretică a proceselor de zeolitizare şi transzeolitizare (*capitolele II, III, IV; volumul II*). Pe baza acestor date a fost propus un model aproximativ al regimului hidrogeochimic şi un model preliminar al relaţiilor interactive între procesele de alterare a tufurilor vulcanice (*figurile IV.6;7; volumul I*). Pentru aplicaţiile propuse au fost reţinute două cazuri cu probabilitatea mai mare pentru perimetrele respective şi care, în opinia noastră, au rolul determinant în procesele globale de alterare a tufurilor vulcanice (*figura X.2*).

5. Calculele şi interpretările fizico-chimice au fost efectuate în baza aproximaţiilor şi modelelor descrise în *capitolul I (volumul II)*. S-a avut în vedere ipoteza că direcţiile de alterare a sticelor vulcanice (şi a celorlalte minerale) sunt determinate, în mare parte, de evoluţia etapelor iniţiale rapide ale proceselor de alterare. „Traictoria" urmată de fiecare proces de alterare în parte şi gradul de realizare a acestor procese, sunt condiţionate de celelalte etape ale procesului de alterare. În acest context s-a admis că un rol fundamental în evoluţia proceselor de alterare (evaluate după natura şi ponderea produselor finale) le au procesele de interfaţă, care funcţionează ca un criteriu de selecţie a proceselor în raport cu variabilitatea condiţiilor fizico-chimice ale mediului de alterare.

Evoluţia proceselor de alterare prin stări cu „restricţii" condiţionează formarea unor paragenze zeolitice specifice. În opinia noastră, aceste stări constituie „puncte de bifurcaţie" în mecanismele proceselor de alterare, deoarece din aceste „stări" sistemele sticlă vulcanică / neominerale / soluţie pot evolua după două sau mai multe variante de reacţie diferite. Dacă din punct de vedere calitativ această ipoteză este extrem de importantă în interpretarea diversificării paragenezelor zeolitice. Din punct de vedere cantitativ sunt foarte greu de găsit parametrii optimi de evaluare. O soluţie posibilă ar putea fi dată de corelarea datelor termodinamice şi cinetice cu cele referitoare la mobilitatea şi mecanismele de migrare a elementelor chimice formatoare de minerale în timpul proceselor de alterare (*figura X.5*). Deocamdată modelul nostru nu poate oferi decât o abordare descriptivă a acestei probleme.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

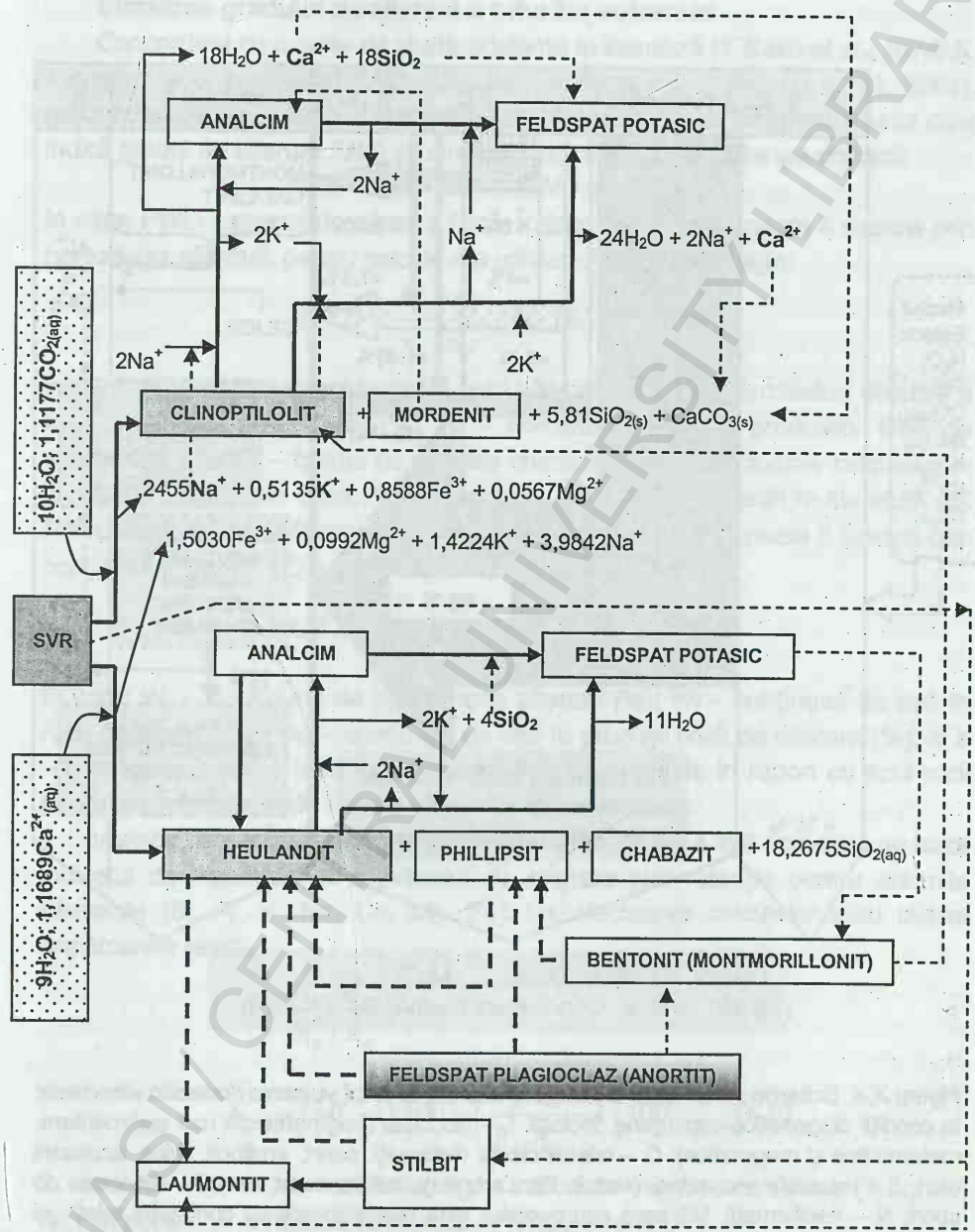


Figura X.3. Reacţiile posibile la alterarea tufurilor vulcanice riolitice vitroclastice. Transformările indicate prin linii întrerupte au o probabilitate relativ mică sau datele existente sunt insuficiente pentru a susţine cu suficientă certitudine intervenţia lor în cazul alterării tufurilor vulcanice din România.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

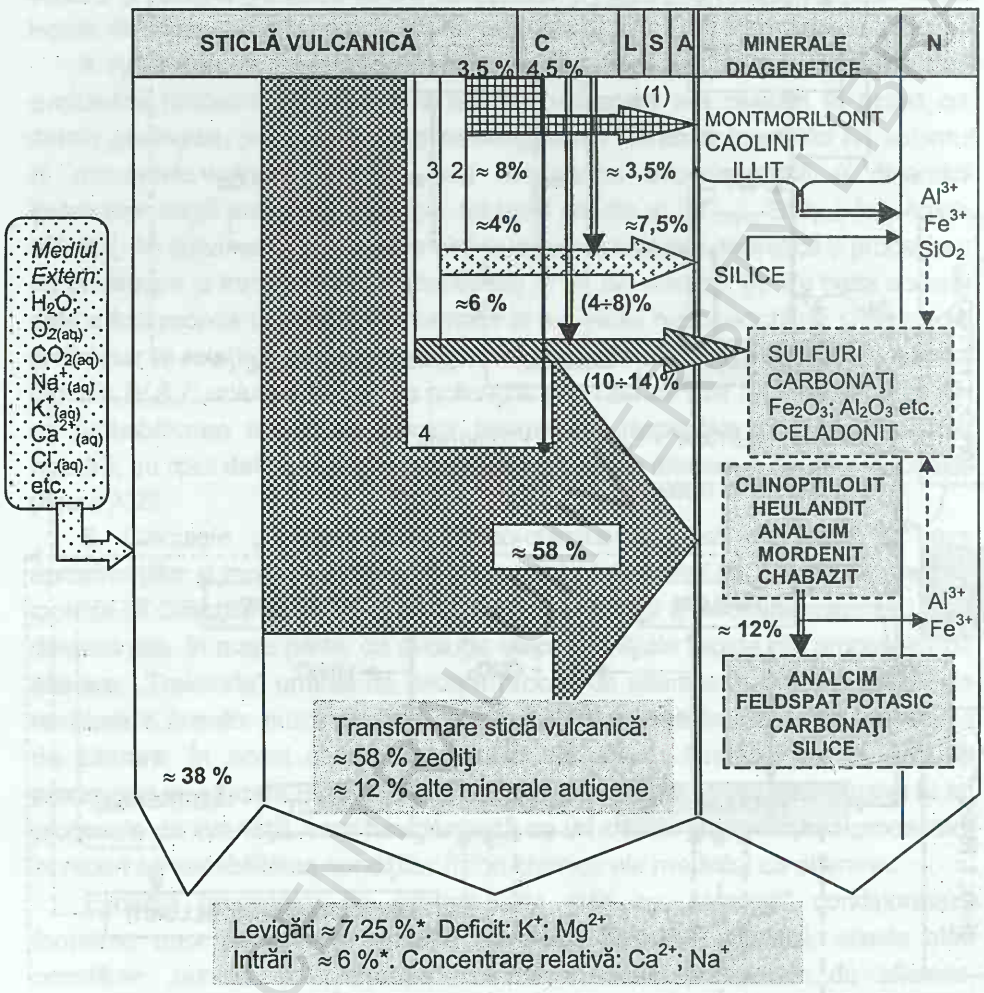


Figura X.4. Schema simplificată a bilanţului alterării unui tuf vulcanic riodacitic vitroclastic în condiţii diagenetice-supergene. Notaţii: L – litoclaste (fragmente de roci sedimentare, metamorfice şi magmatice); C – cristaloclaste (feldspaţi, cuarţ, amfiboli, mice, accesorii etc.); S – minerale secundare (sericit, illit, carbonaţi, sulfuri, cuarţ etc.); A – minerale de aport; N – neoformaţii. Mărimea segmentelor este proporţională cu conţinutul relativ al componentelor într-un tuf vulcanic zeolitizat. Calculele au fost realizate pe baza studiilor chimico-mineralogice efectuate asupra tufului din perimetrul Colina Iris (jud. Cluj), în acord cu premizele, aproximaţiile şi metodele precizate anterior. *Raportat la masa iniţială a tufului.

Stabilirea gradului de alterare a tufurilor vulcanice

Concordant cu o serie de studii existente în literatură (*T.Saito et al., 1974; K. Nishida, 1986; K.Kojima, 1992; T.Esaki şi K.Jiang, 1999; P.Guan et al., 2001*), gradul de alterare a tufurilor vulcanice este dat de suma a doi termeni, unul care indică gradul de alterare fizică şi unul care indică gradul de alterare chimică:

$$TWD = a.PWD + b.CWD \ [\%] \qquad (X.1)$$

în care: PWD – gradul de alterare fzică. În ipoteza că PWD poate fi descris prin porozitatea efectivă, pentru calcule s-a utilizat următoarea relaţie:

$$PWD = \frac{n_w - n_f}{n_u - n_f}.100 \ [\%] \qquad (X.2)$$

în care: n_w – porozitatea efectivă a rocii alterate (%); n_f – porozitatea efectivă a rocii proaspete (nealterate) (%); n_u – porozitatea efectivă produşilor finali de alterare (%); CWD – gradul de alterare chimică. Pentru efectuarea calculelor s-au utilizat atât datele experimentale proprii, cât şi cele existente în literatură (*G. Pârvu et al., 1977; V.Brana et al., 1986*). În ipoteza că CWD poate fi descris prin conţinutul de apă (H_2O^+), pentru calcule s-a utilizat relaţia:

$$CWD = \frac{W_w - W_f}{W_u - W_f}.100 \ [\%] \qquad (X.3)$$

în care: W_u – conţinutul de apă în roca alterată (%); W_f – conţinutul de apă în roca nealterată (%); W_u – conţinutul de apă în produşii finali de alterare (%); a; b – constante. Valorile acestor constante sunt determinate în raport cu tipul rocii parentale şi de condiţiile în care se realizează alterarea.

Variaţia compoziţiei chimice a rocii în timpul alterării a fost apreciată pe baza indicelui de mobilitate şi a indicelui de migrare sau retenţie pentru anumite elemente (Si, Al, K, Na, Ca, Mg, Fe). La efectuarea calculelor s-au utilizat următoarele relaţii:

$$MI = \frac{R_w^i / R_w}{R_p^i / R_p} \qquad (X.4)$$

$$X_{gp} = (MI - 1).100 = \left(\frac{R_p.R_w^i}{R_w.R_p^i} - 1\right).100 \qquad (X.5)$$

în care: MI – indice de mobilitate; X_{gp} – indice de migrare; cantitatea (%, grav.) de component „i" levigată sau reţinută în timpul alterării.

Modelul de calcul prezentat anterior nu ţine cont de aspectele fizico-chimice referitoare la mecanismele specifice de migrare şi de distribuţie interfazică a elementelor chimice. În consecinţă, valorile calculate în baza acestui model au

fost corectate în baza modelului prezentat în *subcapitolul VII.5 (volumul II)*. Practic s-a încercat o evaluare a mobilităţii reale a elementelor formatoare de minerale în baza *relaţiilor VII.51;52;53 (volumul II)*, aplicate concordant cu aproximaţile impuse condiţiilor hidrogeochimice pentru aflorimentele considerate şi modelul propus de *C.Guy et al.* (1999).

La realizarea bilanţului alterării unui tuf vulcanic zeolitic (*figura X.4*) au fost introduse o serie de aproximaţii impuse de corelaţiile observate la modelarea experimentală a interacţiunii sticlă vulcanică / soluţie, între dinamica elementelor formatoare de minerale şi tendinţele de formare a neomineralelor (*figurile VII.25; 26*), respectiv de particularităţile proceselor elementare prin care se realizează alterarea sticlei vulcanice riolitice (*subcapitolul VII.5, volumul II*).

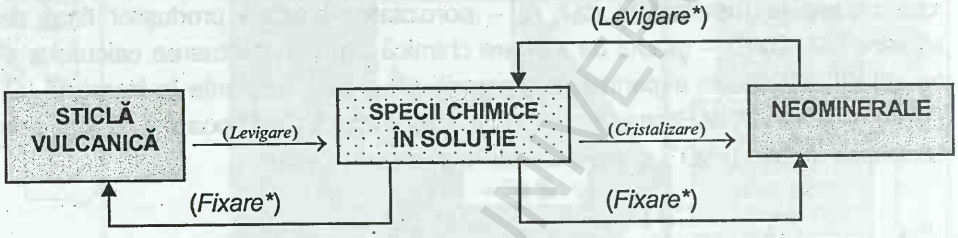


Figura X.5. Modelul preliminar al echilibrelor de distribuţie interfazică a elementelor chimice în sistemul sticlă vulcanică riolitică / soluţie. *Se poate realiza prin adsorbţie, schimb ionic, complexare, precipitare sau coprecipitare la interfaţa mineral / soluţie.

Rezultatele obţinute prin aplicarea procedeului de calcul prezentat anterior concordă satisfăcător cu datele mineralogice şi geochimice. Din punctul nostru de vedere, rezultatele prezentate au caracter relativ deoarece procesele de distribuţie inter- şi intrafazică a elementelor chimice în procesele de alterare a sticlelor vulcanice trebuie analizate în sens dinamic (*figura X5*). După cum am arătat în *subcapitolul VII.5* (*volumul II*), odată cu formarea noilor faze minerale, distribuţia interfazică a elementelor chimice nu se mai realizează prin procese de echilibru în sensul tradiţional al noţiunii, „reversibilitatea" proceselor realizându-se cel mai probabil prin mecanisme ciclice. Apariţia „stărilor cu restricţii" în desfăşurarea sistemelor de reacţie asigură evoluţia selectivă a proceselor de distribuţie interfazică a elementelor în raport cu fluctuaţiile condiţiilor fizico-chimice.

Aprecierea condiţiilor de formare a paragenezelor zeolitice din tufurile vulcanice. Pentru tufurile vulcanice reprezentative de pe teritoriul României, aprecierea condiţiilor de formare a paragenezelor zeolitice s-a realizat prin metoda analizei „feed-back" (retroanaliză) (*P.Ştefan et al., 2002*). Reprezentarea

schematică a modului de aproximare a condiţiilor de paleomediu pe baza analizei „feed back" şi modelare teoretică este dată în *figura X.6*. Nivelul de aproximare va depinde de exactitatea evaluărilor realizate atât asupra fiecărui proces de alterare individual, cât şi asupra asupra sistemului global de reacţii (*figura X.3*). Concordant cu aproximaţiile şi ipotezele de lucru discutate în acest studiu, o evaluare cât de cât acceptabilă se poate realiza doar asupra condiţiilor iniţiale (corespunzătoare etapelor iniţiale rapide de alterare a materialului vulcanic – care determină direcţiile de evoluţie ale proceselor de alterare) şi condiţiilor finale (corespunzătoare evoluţiei sistemelor sticlă vulcanică – neominerale / soluţie prin stări quasi-staţionare; v. *capitolul VII*, *volumul II*). În realizarea acestor estimări s-au avut în vedere: datele termodinamice şi cinetice referitoare la dinamica proceselor elementare şi globale, dinamica elementelor chimice formatoare de minerale în procesele de alterare, respectiv procesele de distribuţie intra- şi interfazică a acestora şi corelaţiile geochimice dintre tipul şi conţinuturile neomineralelor, condiţiile de stabilitate a acestora, variaţia conţinuturilor elementelor formatoare de minerale.

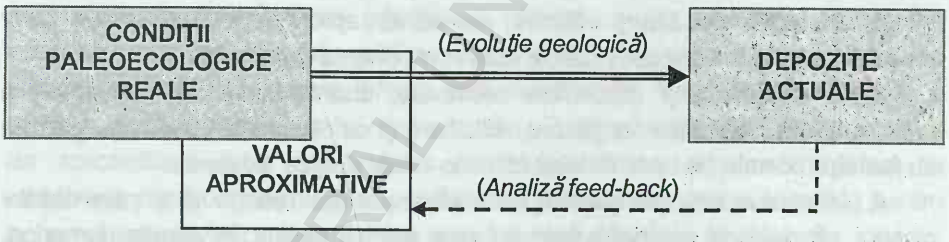


Figura X.6. Reprezentarea schematică a modului de aproximare a condiţiilor de paleomediu pe baza analizei „feed-back" şi modelare teoretică (*P.Ştefan et al., 2002*). Evoluţia geologică este aproximată prin procesele fizico-chimice, cu probabilitatea cea mai mare, prin care este posibilă transformarea chimico-mineralogică a rocii iniţiale. Estimarea valorilor aproximative ale condiţiilor în care s-a realizat transformarea rocii se realizează prin corelarea factorilor fizico-chimici (determinanţi pentru evoluţia proceselor de alterare sau care pot fi determinaţi experimental cu suficientă precizie) cu caracteristicile chimico-mineralogice ale depozitelor actuale şi funcţiile termodinamice şi cinetice direct influenţate de parametrii operaţionali stabiliţi. Precizia estimărilor va depinde de precizia cu care sunt evaluaţi parametrii operaţionali şi nivelul de incertitudine al dependenţelor dintre funcţiile termodinamice şi cinetice şi parametrii operaţionali.

Aplicarea acestui model de estimare a condiţiilor de paleomediu a condus la rezultate satisfăcătoare în cazul unor sisteme minerale relativ simple (*P.Ştefan et al., 2002*). În cazul tufurilor vulcanice, estimarea condiţiilor de paleomediu prin „analiză feed-beack" este mai dificil de realizat, date fiind complexitatea

sistemului de reacţii care trebuie modelat teoretic (*figura X.3*) şi inconsistenţa datelor necesare efectuării calculelor. De asemenea, determinarea condiţiilor de formare a paragenezelor zeolitice din tufurile vulcanice nu conduce totdeauna la rezultate concordante cu cele existente în literatură. Câteva dintre rezultatele obţinute de noi (acceptabile din punct de vedere analitic) au fost prezentate în subcapitolul VII.5 (volumul II), comparativ cu alte date din literatură.

* * * * *

În linii generale, aplicarea modelului nostru la evaluarea calitativă şi cantitativă a alterării tufurilor vulcanice a condus la rezultate satisfăcătoare şi în bună măsură concordante cu datele chimico-mineralogice şi petrografice. Compararea rezultatelor noastre cu cele obţinute prin aplicarea altor modele, respectiv cu datele mineralogico-petrografice, au evidenţiat o serie de limitări ale modelului policiclic oscilant în sistem geoautoclavă:

1. *Aproximaţiile de lucru utilizate* nu acoperă decât parţial domeniul de variaţie al factorilor fizico-chimici sub care poate evolua procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice în condiţii diagenetice şi supergene.

2. *Ecuaţiile de bilanţ utilizate* reprezintă aproximaţii posibile ale unor procese globale în care zeolitizarea este componenta dominantă.

3. *În estimările şi modelările efectuate*, cuantumurile de participare a proceselor de zeolitizare, argilizare, silicifiere şi calcitizare la procesele globale au fost aproximate pe baza datelor chimico-mineralogice existente.

4. *În evaluarea potenţialelor termodinamice de reacţie şi a parametrilor cinetici*, efectele de competitivitate nu apar explicit redate în valorile numerice. Calculele au fost efectuate în baza a două ipoteze, aplicate concordant cu particularităţile geologice şi mineralogico-petrografice ale fiecărei ocurenţe în parte:

(a) fie zeolitizarea nu este concurată de silicifiere, calcitizare şi argilizare, ceea ce ar putea însemna că cele patru procese se desfăşoare succesiv şi independent unele de altele;

(b) fie cele patru procese (zeolitizarea, calcitizarea, silicifierea şi argilizarea) se desfăşoară în regim concurent, iar efectele de competitivitate reciprocă se manifestă în mod selectiv în funcţie de condiţiile fizico-chimice ale sistemelor hidrogeochimice în care se desfăşoară procesele de alterare.

5. Tendinţele de evoluţie a tufurilor vulcanice (reprezentate ca sisteme multifazice – multicomponente) nu pot fi caracterizate univoc şi riguros prin aplicarea separată a metodelor termodinamice, cinetice sau geochimice. Deocamdată, toate modele şi ipotezele referitoare la mecanismele proceselor de

BCU BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

zeolitizare şi transzeolitizare au caracter relativ şi un grad de generalitate redus. Principalul inconvenient al acestora derivă din faptul că paragenezele zeolitice sunt sisteme minerale care evoluează în condiţii de neechilibru, iar majoritatea modelelor operează în aproximaţia stării de echilibru sau a stării staţionare. În această categorie de aproximare se încadrează şi modelul propus de noi.

Diversitatea problemelor care trebuie rezolvate pentru a realiza o interpretare acceptabilă a geochimiei procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice necesită o abordare interdisciplinară, lucru extrem de greu de realizat printr-un efort individual. Afirmaţia nu este gratuită şi nu reprezintă un argument al autorilor pentru a diminua unele deficienţe ale metodelor de studiu utilizate şi interpretărilor făcute. Caracterul relativ pe care l-am atribuit rezultatelor, ipotezelor şi interpretărilor noastre au şi scopul de a nu genera informaţii contradictorii şi nefondate, ambiguităţi şi incertitudini referitoare la dinamica procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice.

Pentru susţinerea ipotezelor şi fundamentarea noului model, am încercat să corelăm datele şi observaţiile experimentale cu aspectele termodinamice şi cinetice ale proceselor, respectiv cu alte date similare existente în literatură. De asemenea, în interpretarea geochimiei procesului de zeolitizare a tufurilor vulcanice am încercat să evităm extrapolările şi generalizările forţate ale diferitelor modele şi ipoteze (proprii sau preluate din literatură) în ideea de a susţine „cu orice preţ" propriul nostru model. Stabilirea cât mai exactă a limitelor de aplicabilitate şi a deficienţelor modelului nostru, prin confruntarea cu rezultatele studiilor mineralogico-petrografice şi experimentale, a constituit pentru noi un obiectiv la fel de important ca şi elaborarea modelului în sine.

Desigur, sunt încă destule aspecte insuficient studiate, ceea ce face ca problema zeolitizării tufurilor vulcanice în condiţii diagenetice şi supergene şi formarea paragenezelor zeolitice să rămână deschisă pentru studiile ulterioare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXĂ

Tabelul A.1. Stadii în evoluţia proceselor diagenetice (*N.Anastasiu, 1988*).

Denumirea stadiului	Caracterul geochimic	Modul de desfăşurare	Adâncimea	Temperatura	Presiunea litostatică
Eogeneză (sindiageneză)	Redoxomorfic E_h variabil pH variabil	➢Îngropare *timpurie*: -marin-salin -dulcicol cald şi umed -dulcicol cald şi arid	0 0-100 m	0 – 40°C	Mică (zeci de Kg/cm^2)
Mesogeneză (anadiageneză)	Locomorfic E_h < 0 pH variabil	➢ Îngropare *progresivă*	100-8000 m	30-200°C (220°C)	100 Kg/cm^2 (4 – 5 kbari)
Telogeneză (epigeneză)	E_h > o pH acid soluţii meteorice	➢ *După litificare*, în timpul emergenţei subaeriene	Sute de metri	0-60-80°C	Variabilă

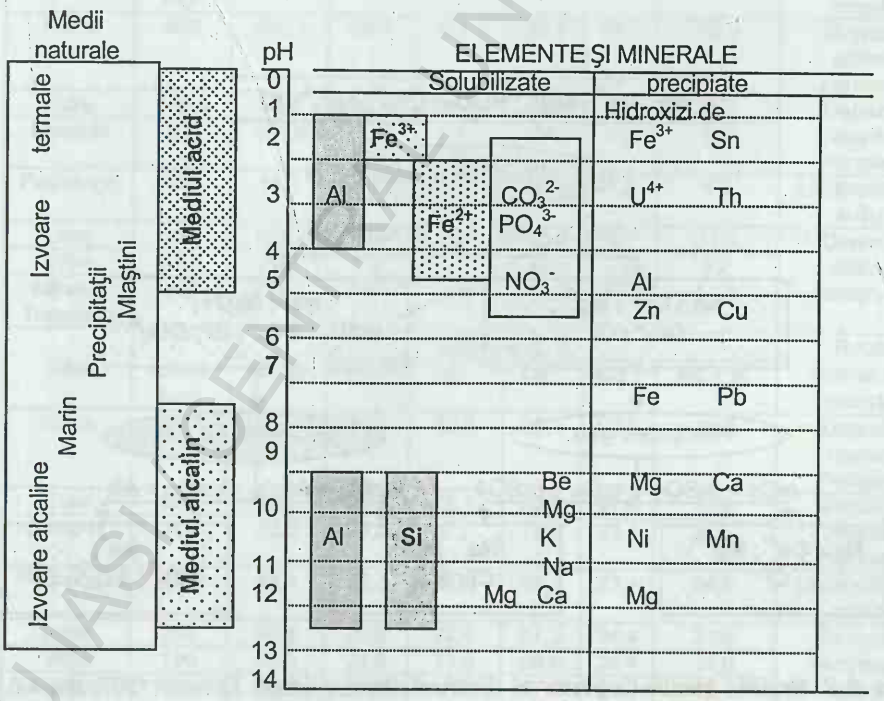


Figura A.1. Domeniile de solubilizare şi precipitare a principalelor elemente chimice şi minerale ca funcţie de aciditatea şi alcalinitatea mediilor naturale (*N.Anastasiu, 1988*).

BCU IASI GENERAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.2. Compoziţia chimică a apelor din precipitaţii (mg / l) (din *Freeze şi Cherry, 1977*, după *Gh.Popa, 2002*).

Component	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
SiO_2	0,0	0,1	-	0,29	0,60	-	0,90
Ca^{2+}	0,0	0,9	1,20	0,77	0,53	1,42	0,42
Mg^{2+}	0,2	0,0	0,50	0,43	0,15	0,39	0,09
Na^{+}	0,6	0,4	2,46	2,24	0,35	2,05	0,26
K^{+}	0,6	0,2	0,37	0,35	0,14	0,35	0,13
NH_4^{+}	0,0	-	-	-	0,60	0,41	0,48
HCO_3^{-}	3,0	2,0	-	1,95	-	-	-
SO_4^{2-}	1,6	2,0	-	1,76	0,45	2,19	3,74
Cl^{-}	0,2	0,2	4,43	3,75	0,22	3,47	0,38
NO_3^{-}	0,1	-	-	0,15	0,41	0,27	1,96
TDS	4,8	5,1	-	12,40	-	-	-
pH	5,6	-	-	5,90	5,30	5,50	4,10

(1) Zăpadă din Nevada; (2) ploi din vestul Carolinei de Nord; (3) ploi din sud-estul Australiei; (4) zăpadă din Carolina de Nord; (5) ploi din Ontario (NV); (6) ploi şi zăpadă din nordul Europei; (7) ploi şi zăpadă din Baltimore-Maryland.

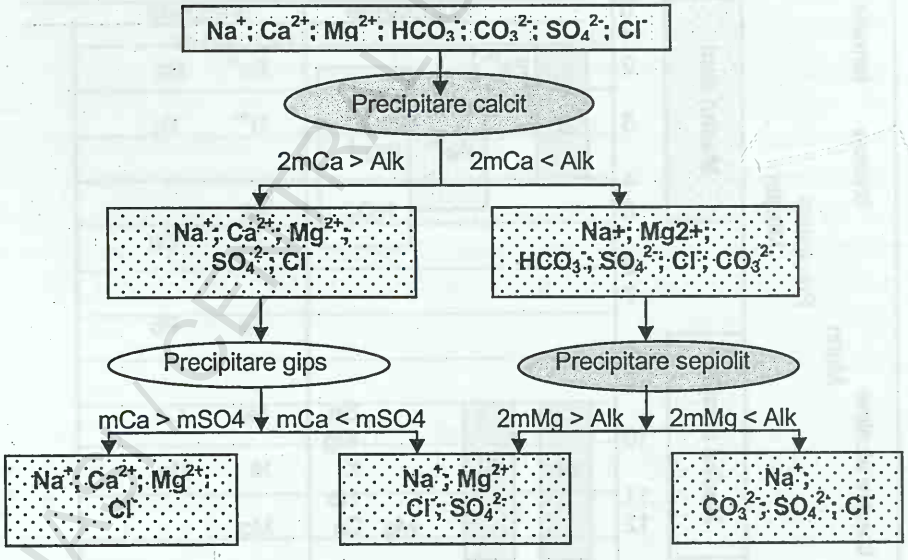


Figura A.2. Modelul Hardie-Eugester al diviziunii chimice (după *Drever, 1997*, din *Gh. Popa, 2002*).

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Tabelul A.3. Originea şi conţinutul principalilor cationi şi anioni în apele fluviatile (valori medii) şi în oceane (după *Holland, 1984*, din *N.Anastasiu, 1988*).

Sursa		Anioni (mEg / Kg)			Cationi (mEg / Kg)				mmoli/Kg
		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SiO_2
Alterare	Silicaţi	-	-	-	0,14	0,20	0,10	0,05	0,21
	Carbonaţi	0,31	-	-	0,50	0,13	-	-	-
	Sulfaţi	-	0,07	-	0,07	-	-	-	-
	Sulfuri	-	0,07	-	-	-	-	-	-
	Cloruri	-	-	0,16	0,01	0,01	0,01	0,01	-
Carbon organic		0,07	-	-	-	-	-	-	-
Atmosferă		0,58	0,09	0,06	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01
Total		**0,96**	**0,23**	**0,22**	**0,75**	**0,35**	**0,26**	**0,07**	**0,22**
În oceane [ppm]		*145*	*2712*	*19350*	*412*	*1294*	*10760*		*399*

Tabelul A.4. Compoziţia chimică a unor râuri din clasa bicarbonatată cu conţinuturi ridicate de SO_4^{2-}, Cl^- şi Mg^{2+} (după *V.Şabliovschi, 2004*).

Râul	Suma Ionilor mg/l	mg/l						Rocile bazinului de recepţie
		HCO_3^-	**SO_4^{2-}**	**Cl^-**	**Ca^{2+}**	**Mg^{2+}**	**$Na^+ + K^+$**	
Kama	658	295,1	68,8	111,2	53,1	37,3	96,3	Depozite salifere permiene
Tura	188,5	96,5	29,8	13,9	31,4	8,8	9,3	Depozite marine Permiene
Dvina N	200	109,8	28,2	2,7	36	6,9	5,5	
Pechenga	36,6	14,2	5,3	6,4	4,5	1,5	4,3	Ultramafite cu sulfuri
Lena	260	108,9	36,8	36,9	36,4	9,7	31,5	Depozite salifere cambriene
Vitim	43,5	25,2	5,5	1,3	7,9	2,0	5,2	
Nijnaya Tunguska	360	229,3	46,9	1,8	45,5	23,5	14,3	
Râul	Σ* echiva-lenţi	Echivalenţi, %						Rocile bazinului de recepţie
		HCO_3^-	**SO_4^{2-}**	**Cl^-**	**Ca^{2+}**	**Mg^{2+}**	**$Na^+ + K^+$**	
Kama	199,9	51,4	15,2	33,3	28,1	33,0	38,9	Depozite marine, Permiene
Tura	200	61,0	23,9	15,1	60,2	27,8	12,0	Depozite marine Permiene
Dvina N	200	72,9	23,9	3,2	72,9	23,1	4,0	
Pechenga	193	45,2	20,2	34,6	42,3	23,1	34,6	Ultramafite cu sulfuri
Lena	205	56,6	20,8	22,4	57,2	24,4	23,6	Depozite cambriene saline
Vitim	190	53,5	24,6	11,9	59,6	26,4	14,0	
Nijnaya Tunguska	198,2	78,6	20,4	1,0	47,4	40,2	12,4	

*) În procente.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.5. Compoziţia chimică (mg/l) a apelor sulfatice şi bicarbonat-sulfatice din unele râurile ale Terrei (după *V.Şabliovschi, 2004*).

Râul	Σ ionilor mg/l	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	Formula apei
Ishim	1127	287	211	287	132	50	160	-
Amu-Daria	369	140,4	78,9	45,4	89,5	3,2	11,4	$HCO_3$44$SO_4$31Cl24,6
Syr-Daria	403	153	105,3	35,9	105,8	1,2	1,2	$HCO_3$33$SO_4$28Cl37,4
Donetz	829	246	163	171	114	17,9	116,3	$HCO_3$33$SO_4$28Cl37.
Kalimus	1351	268	480	210	173	51,5	169	$HCO_3$22$SO_4$49Cl25
Ohio	223	51	87,5	21,5	34,9	8,1	20,1	$SO_4$67$HCO_3$31Cl12
Rio-Grande	424	156	104	43,5	58,8	11,5	50,1	$HCO_3$43$SO_4$36Cl21
Pekos	2406	119	1270	548	402	101	365,9	$SO_4$60Cl35$HCO_3$5
Colorado	481	152	155,4	40	58,5	19,3	55,4	$SO_4$37$HCO_3$36Cl17
Orinoco	44	22	8,8	1,0	3,2	0,5	8,7	$HCO_3$63$SO_4$31Cl4,9
Arauca	258	125	38	27	40	11	17,2	$HCO_3$57$SO_4$22Cl21
Senegal	60	30	11	3	10	1	4,9	$HCO_3$62$SO_4$28Cl10

Tabelul A.6. Conţinutul mediu de microelemente (μg/l) în apele râurilor (după *V. Şabliovschi, 2004*)

Element	În soluţie	În suspensii	În soluţie	În suspensii
Br	14 – 17	-	28 – 48	-
I	7 – 10	-	8 – 17	-
V	9 – 2	7 – 10	2	20 – 115
Mo	n.d.	0,2	-	-
Co	n.d	1,2 – 2,0	n.d.	3 – 20
Ni	0 – 1,2	3 – 8	0,7 – 3,0	32 – 67
Cu	6 – 10	2 – 8	6 – 13	10 – 77
Zn	29 – 33	15 – 48	5 - 19	60 – 715
Pb	n.d.	15	n.d	8 – 67
Hg	0,01 – 2,8	-	-	-
Cd	0 – 5	-	-	-
As	0 – 10	-	-	-
Cr	< 1	-	-	-

n.d. nedeterminat.

Tabelul A.7. Conţinuturile în săruri ale apelor marine (*N.Anastasiu, 1988*).

Compus	Raportat la greutatea apei [%]	Raportat la cantitatea de săruri dizolvate [%]
NaCl	2,72	77,75
MgCl	0,38	10,87
$MgSO_4$	0,17	4,73
$CaSO_4$	0,12	3,60
K_2SO_4	0,09	2,46
$MgBr_2$	0,01	0,21
$CaCO_3$*	0,01	0,34

*) şi altele.

Tabelul A.8. Conţinutul ionilor principali din apa oceanului, g/kg (după *V.Şabliovschi, 2004*).

Specia chimică	Alekin (1970)	Green (1969)	Horn (1972)
Cl^-	19,3534	19	19,353
SO_4^{2-}	2,707	-	2,712
HCO_3^-	0,1427	-	0,142
Br^-	0,0659	0,065	0,067
F^-	0,0013	0,0013	-
H_3BO_3	0,0265	0,0046	-
Na^+	10,7638	-	10,76
Mg^{2+}	1,2970	0,135	1,294
Ca^{2+}	0,4080	0,4	0,412
K^+	0,3875	0,38	0,387
Sr^{2+}	0,0136	0,1008	0,008

Tabelul A.9. Variaţia pH-ului apelor marine cu adâncimea (*Harvay, 1935*; din *V. Şabliovschi, 2004*)

Adâncimea, m	Marea Nordului, la est de insulele Feröe	Atlanticul de nord, la vest de Portugalia	Marea Mediterană
	pH		
0	8,13	8,22	8,23
100	8,09	8,13	8,21
400	8,03	8,04	8,19
1000	7,98	8,01	8,14
2000	-	7,95	8,09
3200	-	-	8,07

Tabelul A.10. Conţinutul mediu al microelementelor (mg/l) în apa oceanelor (după *V. Şabliovschi, 2004*).

Element	mg/l	Element	mg/l	Element	mg/l
Li	$1,7.10^{-1}$	Ga	3.10^{-5}	La	$1,2.10^{-5}$
Be	6.10^{-7}	Ge	7.10^{-5}	Ce	$5,2.10^{-6}$
Al	1.10^{-2}	As	3.10^{-3}	Nd	$9,2.10^{-6}$
Si	3	Se	4.10^{-3}	Gd	$2,4.10^{-6}$
P	7.10^{-2}	Rb	$1,2.10^{-1}$	Dy	$2,9.10^{-6}$
Sc	4.10^{-5}	Nb	1.10^{-5}	Er	$2,4.10^{-6}$
Ti	1.10^{-3}	Mo	1.10^{-2}	Yb	$2,0.10^{-6}$
V	2.10^{-3}	Ag	4.10^{-5}	Lu	$4,8.10^{-7}$
Cr	5.10^{-5}	Cd	$1,1.10^{-4}$	W	$1,10^{-4}$
Mn	2.10^{-3}	In	$<2.10^{-2}$	Au	4.10^{-6}
Fe	1.10^{-2}	Sn	8.10^{-4}	Hg	3.10^{-5}
Co	5.10^{-4}	Sb	5.10^{-4}	Tl	$<1.10^{-5}$
Ni	2.10^{-3}	Fe	-	Pb	3.10^{-5}
Cu	3.10^{-3}	I	6.10^{-2}	Bi	2.10^{-5}
Zn	1.10^{-2}	C	5.10^{-4}	Pa	$2,0.10^{-9}$
		Ba	3.10^{-2}	U	3.10^{-3}

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.11. Date termodinamice: specii în fază apoasă şi în fază solidă (după *M. Kersten et al., 1997*).

Specia chimică (în fază apoasă)	Reacţia de formare	log K	Referinţe
HO^-	$H_2O - H^+$	-14,00	1
HCO_3^-	$CO_3^{2-} + H^+$	10,33	1
H_2CO_3	$CO_3^{2-} + 2H^+$	16,68	1
HSO_4^-	$SO_4^{2-} + H^+$	1,99	1
Zn^{2+}	$ZnO_{(s)} + 2H^+$	11,20	1
Zn^{2+}	$ZnCO_{3(s)} - CO_3^{2-}$	-10,05	1
$[Zn(OH)]^+$	$Zn^{2+} + H_2O - H^+$	-8,95	1
$[Zn(OH)_2]^0$	$Zn^{2+} + 2H_2O - 2H^+$	-16,85	1
$[Zn(OH)_3]^-$	$Zn^{2+} + 3H_2O - 3H^+$	-28,35	1
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4H_2O - 4H^+$	-41,15	1
$ZnCO_3$	$Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	4,70	1
Cd^{2+}	$Cd(OH)_{2(s)} + 2H^+$	13,70	1
Cd^{2+}	$CdCO_{3(s)} - CO_3^{2-}$	-13,70	1
$[Cd(OH)]^+$	$Cd^{2+} + H_2O - H^+$	-10,10	1
$[Cd(OH)_2]^0$	$Cd^{2+} + H_2O - 2H^+$	-10,10	1
$[Cd(OH)_3]^-$	$Cd^{2+} + 3H_2O - 3H^+$	-33,30	1
$CdCO_3$	$Cd^{2+} + CO_3^{2-}$	5,40	3
$[Cd(OH)Cl]^0$	$Cd^{2+} + H_2O + Cl^- - H^+$	-7,40	3
Cu^{2+}	$CuO_{(s)} + 2H^+$	7,60	1
$[Cu(OH)]^+$	$Cu^{2+} + H_2O - H^+$	-8,00	1
$[Cu(OH)_2]^0$	$Cu^{2+} + 2H_2O - 2H^+$	-14,30	1
$[Cu(OH)_3]^-$	$Cu^{2+} + 3H_2O - 3H^+$	-26,90	1
$[Cu(OH)_4]^{2-}$	$Cu^{2+} + 4H_2O - 4H^+$	-39,60	1
Pb^{2+}	$PbO_{(s)} + 2H^+$	12,70	1
$[Pb(OH)]^+$	$Pb^{2+} + H_2O - H^+$	-7,70	1
$[Pb(OH)_2]^0$	$Pb^{2+} + 2H_2O - 2H^+$	-17,10	1

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

$[Pb(OH)_3]^-$	$Pb^{2+} + 3H_2O - 3H^+$	-28,10	1
$(FeOO)_2{\equiv}Pb$	$Pb^{2+} + 2FeO(\ddot{O}H) - 2H^+$	-5,27	4
$(FeOO){\equiv}Pb^+$	$Pb^{2+} + FeO(OH) - H^+$	-0,52	4
$(FeOO){\equiv}H_2^+$	$FeO(OH) + H^+$	6,70	4
$FeOO^-$	$FeO(OH) - H^+$	-9,00	4

(1) Morel şi Hering (1993); (3) Appelo şi Postma (1993); (4) Müller şi Sigg (1992). În tabel sunt date valorile constantelor la 25°C şi forţă ionică zero.

Tabelul A.12. Datele pK_n, pK^*_n, pQ_n şi echilibrele de speciaţie în apa de mare (S 35) la 25°C (*R.H.Byrne, 2002*).

Element	Speciile principale	Date de echilibru
H	H^+ (68 %), HSO_4^- (29 %), HF^o (3 %)	-
C	CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-}	pK_1 =6,00; pK_2 = 9,09
N	NO_3^-, NO_2^-, N_2, NH_4^+ / NH_3	pK = 9,35
Na	Na^+ (98 %), $NaSO_4^-$ (2 %)	-
Mg	Mg^{2+} (90 %), $MgSO_4$ (10 %)	-
Al	$[Al(OH)_2]^+$ / $[Al(OH)_3]^0$ / $[Al(OH)_4]^-$	pK_3^* =5,7; pK_4^* = 7,7
Si	$Si(OH)_4$ / $[SiO(OH)_3]^-$	pK = 9,32
P	$H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}	pK_2 = 6,10; pK_3 = 8,93
S	SO_4^{2-} (33%), $NaSO_4^-$ (35%), $MgSO_4$ (20%), HSO_4^- / SO_4^{2-}	pK ≈ 1
Cl	Cl^- (100 %)	-
K	K^+ (99 %)	-
Ca	Ca^{2+} (89 %), $CaSO_4$ (11 %)	-
Ti	$[Ti(OH)_3]^+$ / $Ti(OH)_4$	pK^* = 2,5
V	$[VO_2(OH)_2]^-$ / $[VO_3(OH)]^-$ / VO_4^{3-}	pK_2 = 7,4; $pK_3 \le 13$
Cr	$[Cr(OH)_2]^+$, $Cr(OH)_3$, $[Cr(OH)_4]^-$	pK_3^* = 8,3; pK_4^* = 9,1
Mn	Mn^{2+} (72 %); $[MnCl]^+$ (21 %)	-
Fe	$[Fe(OH)_2]^+$ / $Fe(OH)_3$, $[Fe(OH)_4]^-$	pK_3^* = 6,60; pK_4^* = 8,5
Co	Co^{2+} (65 %), $[CoCl]^+$ (14 %)	-
Ni	Ni^{2+} (53 %), $[NiCl]^+$ (9 %)	-
Cu	Cu^{2+} / $[Cu(OH)]^+$, Cu^{2+} / $CuCO_3$	pK_1^* = 8,11; pQ_1 = 6,93
Zn	Zn^{2+} (64 %), $[ZnCl]^+$ (16 %)	-
Cd	$[CdCl]^+$ (36 %), $CdCl_2$ (45 %), $[CdCl_3]^-$ (16 %)	-
Ba	Ba^{2+} (86 %), $BaSO_4$ (14 %)	-
Hg	$[HgCl]^{2-}$ (88 %), $[HgCl_3]^-$ (12 %)	-
Pb	$[PbCl_n]^{2-n}$ / $PbCO_3$	

$$M(CO_3)_{n-1} + HCO_3^- \Leftrightarrow M(CO_3)_n + H^+; \quad K_n = \frac{[M(CO_3)_n]}{[M(CO_3)_{n-1}][CO_3^{2-}]}$$

$$M(OH)_{n-1} + H_2O \Leftrightarrow M(OH)_n + H^+; \qquad K_n^* = \frac{[M(OH)_n][H^+]}{[M(OH)_{n-1}]}$$

$$pQ_n = pH - \log\frac{[M(CO_3)_n]}{[M(CO_3)_{n-1}]}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.13. Proprietăţile termodinamice ale zeoliţilor la 298 K

Zeolit	Formula cristalochimică	M.GF [g]	S° [J/mol.K]	$\Delta^f H^0_{298}$ [kj/mol]	$\Delta^f G^0_{298}$ [kj/mol]	Ref.
HEU	$Ca_{0,86}Na_{0,37}K_{0,06}Al_{2,14}Si_{6,86}O_{18}.6,1H_2O$	693,61	765,00 ± 2,20	-10656,30 ± 8,60	-9835,70 ± 8,60	1
HEU	$Ba_{0,065}Sr_{0,175}Ca_{0,585}Na_{0,383}K_{0,132}Al_{2,165}Si_{6,835}O_{18}.6H_2O$	708,13	767,18 ± 0,77	-10622,50 ± 10,2	-9807,00 ± 10,2	2
HEU	$Ca_{0,75}Sr_{0,10}Na_{0,41}K_{0,04}Al_{2,28}Fe_{0,01}Si_{6,75}O_{18}.6,11H_2O$	699,48	-	-10776,80 ± 19,6	-	3
HEU	$CaAl_2Si_7O_{18}.6H_2O$	686,72	783,70 ± 16	-10524,30 ± 9,60	-9722,30 ± 6,20	4
HEU	$CaNa_{0,25}Al_{2,25}Si_{6,75}O_{18}.6H_2O$	692,19	756	-10665,90 ± 8,50	-9850	1
HEU	$CaAl_2Si_7O_{18}.6H_2O$	686,72	783,70 ± 16	-10614,30 ± 7,50	-9812	1
STB	$Ca_{1,01}Na_{0,12}Al_{2,12}Si_{6,88}O_{18}.7,27H_2O$	712,63	-	-11017,90 ± 10,9	-10130,90 ± 10,9	1
STB	$Ca_{1,019}Na_{0,136}K_{0,006}Al_{2,180}Si_{6,820}O_{18}.7,33H_2O$	714,61	805,54 ± 1,61	-11033,60 ± 9,60	-10142,00 ± 6,60	5
STB	$CaNa_{0,25}Al_{2,25}Si_{6,75}O_{18}.7,5H_2O$	716,22	813,80	-11094,20 ± 11,0	-10191,70	1
STB	$CaAl_2Si_7O_{18}.7H_2O$	704,74	799	-10919,70 ± 11,0	-10052,00	1
CPT	$Na_{0,085}K_{0,037}Ca_{0,010}Mg_{0,020}Al_{0,182}Si_{0,818}O_2.0,528H_2O$	73,70	76,41 ± 1,50	-1117,57 ± 1,07	-1034,01 ±1,05	6
Na-CPT	$Na_{0,182}Al_{0,182}Si_{0,818}O_2.0,572H_2O$	74,40	80,46 ± 1,50	-1130,05 ± 1,00	-1044,70 ± 1,10	6
NaK-CPT	$Na_{0,097}K_{0,085}Al_{0,182}Si_{0,818}O_2.0,495H_2O$	74,40	75,91 ± 1,50	-1109,49 ± 1,04	-1027,26 ± 1,13	6
K-CPT	$K_{0,182}Al_{0,182}Si_{0,818}O_2.0,433H_2O$	74,80	72,47 ± 1,50	-1094,21 ± 1,12	-1014,89 ± 1,21	6
Ca-CPT	$Ca_{0,084}Mg_{0,008}Al_{0,182}Si_{0,818}O_2.0,646H_2O$	75,00	82,16 ± 1,50	-1153,78 ± 1,07	-1064,95 ± 1,16	6
LAU	$CaAl_2Si_4O_{12}.4H_2O$	-	485,50	-7251,00 ± 8,50	-6698,90 ± 9,0	7
PHI	$Na_2Al_2Si_5O_{14}.5H_2O$	-	673,30	-8504,21	-7811,13	8
ANA	$NaAlSi_2O_6.H_2O$	-	234,30	-3308,68	-3088,20	8

M.GF – masa gram-formulară. HEU – heulandit; STB – stilbit; CPT – clinoptilolit; LAU – laumontit; PHI – phillipsit; ANA – analcim. (1) Kiseleva et al. , 2001; (2) Jhonson et al., 1985; 1989; 1992 (după *Kiseleva et al., 2001*); (3) Petrova, 1997 (după *Kiseleva et al., 2001*); (4) Chao et al., 1987 (după *Kiseleva et al., 2001*); (5) Howell et al., 1990 (după *Kiseleva et al., 2001*); (6) Yang et al., 2001; (7) Kiseleva et al., 1996; (8) R.T.Wilkin şi H.L.Barnes, 1998.

Tabelul A.14. Date termodinamice pentru fazele minerale utilizate la calcule (*A.Stefansson şi S.R.Gislason, 2001*).

Mineral	Formula cristalochimică	S^o [J/mol.K]	$\Delta^f H^0_{298}$ [kj/mol]	$\Delta^f G^0_{298}$ [kj/mol]
Hidroxid de aluminiu amorf[1]	$Al(OH)_3$	82,84	-1276,12	-1142,23
Gibbsit, macrocristalin	$Al(OH)_3$	68,44[2]	-1293,18[3]	-1154,90[2]
Imogolit, sintetic	$Al_2SiO_3(OH)_4$	218[5]	-3174,13[4]	-2924,74[4]
Imogolit, gel natural	$Al_2SiO_3(OH)_4$	221[5]	-3170,38[4]	-2921,80[4]
Goethit, macrocristalin	FeO(OH)	60,38[6]	-562,90[7]	-492,10[7]
Goethit, amorf	FeO(OH)	60,38	-536,73[3]	-465,93[8]
Cuarţ	SiO_2	41,44[9]	-910,70[10]	-856,28[9]
Silice amorfă[10]	SiO_2	47,40	-903,20	-850,56

(1) Naumov et al. (1971); (2) Hemingway et al. (1977); (3) Hemingway şi Robie (1977); (4;5) Su şi Harsh (1994; 1996); (6) King şi Weller (1970); (7) Diakonov et al. (1994); (8) Diakonov (1995); (9) Richet et al. (1982); (10) Robie et al. (1979).

Tabelul A.15. Solubilitatea fazelor mnerale utilizate în calcule (*A.Stefansson şi S.R.Gislason, 2001*).

Mineral	Reacţia	log K				
		0°C	10°C	20°C	30°C	40°C
Gibbsit macrocrstalin	$Al(OH)_3 + HO^- \Leftrightarrow [Al(OH)_4]^-$	-1,98	-1,63	-1,30	-1,00	-0,71
$Al(OH)_3$ amorf		0,88	0,96	1,04	1,11	1,18
Imogolit sintetic	$Al_2SiO_3(OH)_4 + 5H_2O \Leftrightarrow 2[Al(OH)_4]^- + H_4SiO_4 + 2H^+$	-35,83	-34,76	-33,77	-32,86	-32,00
Imogolit, gel natural		-35,17	-34,17	-33,23	-32,36	-31,56
Goethit macrocristalin	$FeO(OH) + 2H_2O \Leftrightarrow [Fe(OH)_4]^- + H^+$	-22,60	-22,04	-21,51	-21,02	-20,56
Goethit amorf		-17,59	-17,21	-16,85	-16,51	-16,19
Cuarţ	$SiO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_4SiO_4$	-4,07	-3,93	-3,81	-3,07	-2,96
Silice amorfă		-2,94	-2,86	-2,78	-2,70	-2,63

Tabelul A.16. Produsul de solubilitate pentru mineralele utilizate în calcule (*E.Yatsu, 1988*).

Mineral	Reacţia	log K	Ref.
Gibbsit	$Al(OH)_{3(s)} \Leftrightarrow Al^{3+} + 3HO^-$	-33,5	2;3
	$Al(OH)_{3(s)} + 3H^+ \Leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	8,205	35
	$[Al(OH)]^{2+} \Leftrightarrow Al^{3+} + HO^-$	-9,0	3
	$[Al(OH)_2]^+ \Leftrightarrow Al^{3+} + 2HO^-$	-18,70	3
	$[Al(OH)_3]^o \Leftrightarrow Al^{3+} + 3HO^-$	-27,0	3
	$[Al(OH)_4]^- \Leftrightarrow Al^{3+} + 4HO^-$	-33,0	3
	$[Al_2(OH)_2]^{4+} \Leftrightarrow 2Al^{3+} + 2HO^-$	-20,3	3
	$[Al_3(OH)_4]^{5+} \Leftrightarrow 3Al^{3+} + 4HO^-$	-42,1	3
Bohemit	$AlO(OH) + 3H^+ \Leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	8,345	35
Hidroxid feros	$Fe(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2HO^-$	-15,10	3
	$[Fe(OH)]^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + HO^-$	-4,5	3
	$[Fe(OH)_3]^- \Leftrightarrow Fe^{2+} + 3HO^-$	-11,0	3
	$[Fe(OH)_4]^{2-} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 4HO^-$	-10,0	3
Goethit	$\alpha - FeO(OH) + H_2O \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3HO^-$	-41,5	2;3
	$\alpha - FeO(OH) + 3H^+ \Leftrightarrow Fe^{3+} + 2H_2O$	0,819	35
Hidroxid feric amorf	$Fe(OH)_{3(s)} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3HO^-$	-38,8	2

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Hematit	$\frac{1}{2}\cdot[\alpha - Fe_2O_{3(s)}] + \frac{3}{2}\cdot H_2O \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3HO^-$	-42,7	2
	$\frac{1}{2}[\alpha - Fe_2O_{3(s)}] + 3H^+ \Leftrightarrow Fe^{3+} + 1{,}5.H_2O$	0,846	35
	$[Fe(OH)]^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + HO^-$	-11,8	3
	$[Fe(OH)_2]^{+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 2HO^-$	-22,3	3
	$[Fe(OH)_4]^{-} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 4HO^-$	-34,4	3
	$[Fe_2(OH)_2]^{4+} \Leftrightarrow 2Fe^{3+} + 2HO^-$	-25,1	3
	$[Fe_3(OH)_4]^{5+} \Leftrightarrow 3Fe^{3+} + 4HO^-$	-49,7	3
Calcit	$CaCO_{3(s)} \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8,35	2
Siderit	$FeCO_{3(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	-10,7	2
Cuarț (α + β)	$SiO_{2(s)} + H_2O \Leftrightarrow H_2SiO_3$	-4,00	1
Cristobalit (α+β)		-3,45	1
Silice amorfă		-2,71	1
Gibbsit	$Al(OH)_{3(s)} + H_3SiO_3 \Leftrightarrow \frac{1}{2}Caolinit + \frac{3}{2}H_2O$	4,25	1
Muscovit	$\frac{1}{2}[K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O]_{(s)} + H^+ + \frac{3}{2}H_2O \Leftrightarrow \frac{3}{2}Caolinit + K^+$	3,51	1
	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 + 10H^+ \Leftrightarrow K^+ + 3Al^{3+} + 3H_4SiO_4$	11,9	33
Anortit	$\frac{1}{2}[CaO.Al_2O_3.2SiO_2]_{(s)} + H^+ + \frac{1}{2}H_2O \Leftrightarrow \frac{1}{2}Caolinit + \frac{1}{2}Ca^{2+}$	9,83	1
Albit	$\frac{1}{2}[Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2]_{(s)} + H^+ + \frac{5}{2}H_2O \Leftrightarrow \frac{1}{2}Caolinit + 2H_2SiO_3 + Na^+$	-0,68	1

Feldspat potasic	$\frac{1}{2}[K_2O.Al_2O_3.6SiO_2]_{(s)} + H^+ + \frac{5}{2}H_2O \Leftrightarrow \frac{1}{2}Caolinit + 2H_2SiO_3 + K^+$	-3,54	1
Na-montmorillonit	$\frac{1}{2}[Na_2O.7Al_2O_3.22SiO_2.6H_2O]_{(s)} + H^+ + \frac{15}{2}H_2O \Leftrightarrow \frac{7}{2}Caolinit + 4H_2SiO_3 + Na^+$	-9,10	6
	$\frac{1}{2}[(Si_{7,87}Al_{0,13})(Al_{3,03}Mg_{0,58}Fe^{2+}_{0,45})O_{20}(OH)_4^{-0,56}] + 10,02H_2O \Leftrightarrow 1,58Al^{3+} + 3,94H_4SiO_4 + 0,29Mg^{2+} + 0,225Fe^{3+} + 6,28HO^-$	-88,41	29
Ca-montmorillonit	$\frac{1}{2}[CaO.7Al_2O_3.22SiO_2.6H_2O]_{(s)} + H^+ + \frac{15}{2}H_2O \Leftrightarrow \frac{7}{2}Caolinit + 4H_2SiO_3 + \frac{1}{2}Ca^{2+}$	-7,7	6
Caolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \Leftrightarrow 2H_4SiO_4 + 2Al^{3+} + H_2O$	-6,4	23
	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 7H_2O \Leftrightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 2H_4SiO_4 + 2H^+$	-36,74	25
	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O \Leftrightarrow 2Al(OH)_3 + 2H_4SiO_{4(aq)}$	-8,08	31
	$\frac{1}{2}[Al_2Si_2O_5(OH)_4] + 3H^+ \Leftrightarrow Al^{3+} + SiO_2 + 2,5H_2O$	3,705	35
Illite	$(K_{0,56}Na_{0,04})(Mg_{0,24}Al_{1,90})(Si_{3,22}Al_{0,78})O_{10}(OH)_2 + 10H_2O \Leftrightarrow 0,56K^+ + 0,04Na^+ + 0,24Mg^{2+} + 2,68[Al(OH)_2]^+ + 3,22H_4SiO_4 + 3,76HO^-$	-70,32	26

(1) H.C.Helgeson et al. (1978); (2) R.A.Smith şi A.E.Martell (1976); (3) C.F.Baes Jr. şi R.E.Mesmer (1976); (6) W.Stumm şi J.J.Morgan (1981); (23) W.L.Pozler şi J.D.Hem (1965); (25) A.L.Reesman şi W.d.Keller (1968); (26) A.L..Reesman (1974); (29) J.A.Kittrick (1971); (31) J.A.Kittrick (1980); (33) J.A.Kittrick (1984); (35) Y.Tardy şi D.Nahon (1985).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

Aagard P., Helgeson H.C. (1982). *Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations.* Am. J. Sci., 282, 237-285.

Ababi V., Şabliovschi V., Murariu T., Dumitrescu M. (1972). *Contribuţii la studiul valorificării complexe a sienitelor nefelinice, pe cale hidroermală.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, secţ. I (Chimie), XVIII, fasc. 2, 211-221.

Abe H., Aoki M. (1976). *Experiments on the interaction between Na_2CO_3-$NaHCO_3$ solution and clinoptilolite tuff, with reference to analcimization around Kuroko-type mineral deposits.* Chem. Geol., 17, 89-100.

Akimoto T., Kinoshita H., Furuta T. (1984). *Electron probe microanalysis study on processes of low-temperature oxidation of titanomagnetite.* Earth Plant. Sci. Letters, 71, 263-278.

Albu M. (1984). *Termodinamica crustei terestre.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Albu M., Enăchescu D. (1985). *Procese nestaţionare de redistribuire a energiei în crusta terestră.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Aleksiev B., Djurova E.G. (1975). *On the origin of zeolite rocks.* C.R. Acad. Bulg. Sci., 28, 517-520.

Allen B.L., Jacob J.S. (1983). *Alteration of Zeolitic Tuffs During Pedogenesis in Southwest Texas, USA.* Sci. Géol., Mém., 73, 7-17, Strasbourg.

Anastasiu N. (1988). *Petrologie sedimentară.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Anderson G.M., Crerar D.A. (1993). *Thermodynamics in Geochemistry. The Equilibrium Model.* Oxford University Press, New York, Oxford.

Armbruster Th. (2001). *Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research.* Studies in Surface Science and Catalysis 135. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century (A.Galarnau, F. Di Renzo, F.Faujula and J.Vedrine, Editors), 13-27.

Azoroual M., Fouillac C. (1997). *Experimental study and modelling of granite-distilled water interactionsat 180°C and 14 bars.* Appl. Geochemistry, 12 (1), 55-73.

Babushkin V.I., Matveyev G.M., Mchedlov-Petrossyan O.P. (1985). *Thermodynamics of silicates* (O.P. Mchedlov-Petrossyan eds.). Springer-Verlag, Heidelberg.

Bagshaw S.A., Testa F. (2001). *Wairakei geothermal silica; a low cost reagent for the synthesis of low, intermediate- and high-silica zeolites.* Micro. Meso. Mat., 42, 205-217.

Baltă P., Baltă E. (1971). *Introducere în chimia fizică a stării vitroase.* Ed. Academiei R.S.România, Bucureşti.

Ballance P.F., Watters W.A. (2002) *Hydrothermal alteration, contact metamorphism, and authigenesis in ferrar Supergroup and Beacon Supergroup rocks, Carapace Nunatak, Allan Hills, and Coombs Hills, Victoria Land, Antarctica.* New Zealand Journal of Geology & Geophysiscs, 45, 71-84.

Bancroft G.M., Hyland M.M. (1990). *Spectroscopic studies of adsorption / reduction reactions of aqueous metal complexes of sulphide surfaces.* Rev. Mineral., 23, 511-558. Mineralogycal Society of America.

Barclay S.A., Worden R.H. (2000). *Geochemical modelling of diagenetic reactions in a sub-arkosic sandstone.* Clay Minerals, 35, 57-67.

Bard J.A., Rubinstein I. (1996). *Electroanalytical Chemistry.* A Series of Advances – vol. 19. Marcel Dekker, Inc., New York.

Bard A.J., Faulkner L.R. (2001). *Electrochemical Methods. Fundametals and Applications.* John Wiley and Sons, Inc., New York, 833 p.

Barrer R.M. (1982). *Hydrothermal chemistry of zeolites.* Academic Press, London, 360 p.

Barth-Wirsching U., Höller H. (1989). *Experimental studies on zeolite formation conditions.* Eur. J. Mineral., 1, 489-506.

Bărbat A., Bengeanu M., Roman I. (1983). *Zăcăminte de zeoliţi naturali în RSR.* Simpozion „Zeoliţii în tehnologia modernă", I.P. „Gh.Asachi" Iaşi, 345-354.

Bărbat A., Marton Al. (1989). *Tufurile vulcanice zeolitice. Proprietăţi şi utilizări în agricultură şi protecţia mediului.* Ed. Dacia, Cluj-Napoca.

Becherescu D., Cristea V., Marx F., Menessy I., Winter F. (1983). *Chimia stării solide,* vol I. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti. 713 p.

Bedelean I. (1972). *Zeoliţii din Munţii Apuseni şi fenomenul de zeolitizare* (rezumatul tezei de doctorat). Univ. „Babeş-Bolyai" Cluj Napoca.

Bedelean I. (1982). *Contribuţii la studiul paragenezelor zeolitice din tuful de Dej.* Smpozionul Ştiinţific „Gr. Cobâlcescu", Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, 67-74.

Bedelean I., Stoici S.D. (1984). *Zeoliţi.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Benning L.G., Wilkin R.T., Barnes H.L. (2000). *Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: II. Calcic clinoptilolite and mordenite.* Amer. Mineral., 85, 495-508.

Berberan-Santos N.M., Martinho J.M.G. (1990). *The Integration of Kinetic Rate Equations by Matrix Methods.* J.Phys. Chem., 67, 5, 375-379.

Berger G., Schott J., Loubet F. (1987). *Fundamental processes controlling the first stage of alteration of basalt glass by seawater: an experimental study between 200 and 320°C.* Earth Planet. Sci. Let., 84, 431-445.

Berger G., Schott J., Guy C. (1988). *Behavior of Li, Rb, and Cs during basaltic glass and olivine dissolution and chlorite, smectite, and zeolite precipitation from seawater: an experimental investigations and modelisation between 50 and 300°C.* Chem. Geol., 71, 297-312.

Berger G., Claparos C., Guy C., Daux V. (1994). *Dissolution rate of basaltic glass in silica-rich solutions: Implications for the long term alteration.* Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 4875-4886.

Berger G., Lacharpange J.C., Velde B., Beaufort D., Lanson B. (1997). *Kinetic constraints on illitization reactions and the effects of organic diagenesis in sandstone / shale sequences.* Appl. Geochemistry, 12, 23-35.

Berger G., Beaufort D., Lachapangne J.C. (2002). *Experimental dissolution of sanidine under hydrothermal conditions: mechanisms and rate.* Amer. J. Sci., 302, 663-685.

Berner R.A. (1971). *Principles of Chemical Sedimentology.* McGraw Hill, New York, 240.

Berner R.A. (1978). *Rate Control of Mineral Dissolution under Earth Surface Conditions.* Am. J. Sci., 278, 1235-1252.

Berner R.A. (1980). *Early Diagenesis: A Theoretical Approach.* Princeton Univ. Press, Princeton, New York, 241 p.

Berner R.A. (1981). *Kinetics of Weathering and Diagenesis.* În *Rev. Mineral.*, vol. 8, 111-130. Mineralogycal Society of America, BoockCrafters, Inc., Chelsea, Michigan.

Berner R.A., Holdren Jr. G.R., Schott J. (1985). *Surface Layer on Dissolving Silicates.* Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 1657-1668.

Bethke C. (1996). *Geochemical reaction modelling. Concepts and applications.* New York, Oxford University Press, 397 p.

Birchall J.D. (1994). În H.E.Bergna (Eds.), *The Colloid Chemistry of Silica.* ACS Advances in Chemistry Series, 234, Amer. Chem. Soc., Washington, DC, p. 601.

Blum A., Lasaga A.C. (1988). *Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals.* Nature, 331, 431-433.

Blum A., Stilling L.L. (1999). *Feldspar dissolution kinetics.* În: *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals* (ed. A.F.White and S.L.Brantley). Rev.Mineral., 32, 291-351.

Bodart P., Nagy J.B., Gabelica Z., Deroane E.G. (1986). *Factors governing the synthesis of zeolites from silicoaluminate hydrogels: A comparative study of the crystallization mechanism of zeolites Y, mordenite and ZSM-5.* J.Chem.Phys., 83, 777.

Boles J.R. (1971). *Synthesis of analcime from natural heulandite and clinoptilolite.* Amer. Mineral., 56, 1724-1734.

Boles J.R. (1988). *Occurrences of natural zeolites – present status and future research.* În: „Occurrence, Properties, and Utilisation of Natural Zeolites" D.Kallo and H.S.Sherry eds., Akad. Kiado, Budapest, 3-14.

Bosnar S., Subotič B.(1999). *Mechanism and kinetics of the growth of zeolite micro-crystals. Part 1: influence of the alkalinity of the system on the growth kinetics of zeolite A microcrystals.* Micropor. Mesopor. Mat., 28, 483-493.

Bourceanu G., Grosu I., Beldie C. (1989). *Evoluţie şi autoorganizare în sisteme departe de echilibru.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Bourceanu G. (1998). *Fundamentele termodinamicii chimice.* Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Bowers T.S., Burns R.G. (1990). *Activity diagrams for clinoptilolite: Susceptibility of this zeolite to furher diagenetic reactions.* Am. Mineral., 75, 601-619.

Brady P.V., Walther J.V. (1989). *Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C.* Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2823-2830.

Brady P.V., Walther J.V. (1990). *Kinetics of quartz dissolution at low temperatures.* Chem. Geol., 82, 253-264.

Brady P.V. (1996). *Physics and Chemistry of Mineral Surfaces.* CRC Press, Boca Raton, FL., 368 p.

Brana V., Averescu C., Călugăru I. (1986). *Substanţe minerale nemetalifere.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Brantley S.L., Stillings L.L. (1996). *Feldspar dissolution at 25°C at low pH.* Am. J. Sci., 296, 101-127.

Brown Jr. G.E. (1990). *Spectroscopic studies of chemosorption reaction mechanisms at oxide-water interfaces.* Rev. Mineral., 23, 309-364. Mineralogycal Society of America.

Bulah A.G. (1974). *Metodî termodinamiki v mineraloghii.* „Nedra", Leningrad, 182.p.

Bulgariu D., Dragomir L., Gavriloaiei T. (1996). *Aspecte fizico-chimice privind transportul elementelor chimice în soluţii hidrotermale.* Simpozionul Ştiinţific „Gr.Cobâlcescu", Universitatea „Al.I.Cuza" Iaşi (comunicare).

Bulgariu D., Stumbea D., Gavriloaiei T. (1996). *Chemical and physical considerations regarding susceptivity of volcanic glasses (rhyolitic, andesitic and basaltical) to chemical alteration in supergene conditions.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLII-supliment (1996), 157-167.

Bulgariu D., Stumbea D., Gavriloaiei T. (1996). *Physical and chemical considerations regarding the phenomenon of volcanic tuffs'zeolitization.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLII-supliment (1996), 169-179.

Bulgariu D., Gavriloaiei T. (1996). *Practicum de chimie. Partea I: Analiza calitativă anorganică*, Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Bulgariu D. (1997). *Procese de alterare a tufurilor vulcanice* (referat doctorat 1). Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie.

Bulgariu D. (1998). *Zeoliţi naturali. Procesul de zeolitizare* (referat doctorat 2). Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie.

Bulgariu D. (1999). *Contribuţii la studiul geochimic a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice (II). Interferenţa zeolitizare – silicifiere.* Simpozinul Ştiinţific „M.Savul", Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi (comunicare).

Bulgariu D. (1999). *Contribuţii la studiul procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice (III). Influenţa proceselor de coordinare la interfaţa mineral / soluţie asupra dinamicii zeolitizării.* Simpozionul Ştiinţific „M.Savul", Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi (comunicare).

Bulgariu D., Secară M., Dragomir L. (2000). *Physical and chemical considerations concerning the process of volcanic tuff zeolitization. The influence of the ionic force of the natural solutions.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLV-XLVI (1999-2000), 123-136.

Bulgariu D., Dragomir L., Secară M., Şabliovschi V. (2000). *The investigation of the acido-basic reactivity of natural silicates (I). Nesosilicates.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLV-XLVI (1999-2000), 107-121.

Bulgariu D., Dragomir L. (2000). *The investigation of the acido-basic reactivity of natural silicates (II). Apreciations about the mechanism of olivines hydrolysis in acid medium.* Al. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLV-XLVI (1999-2000), 75-94.

Bulgariu D., Dragomir L., Şabliovschi V. (2000). *The thermal stability and the functional stability of some natural zeolites from Romania.* Anal. Şt. Univ. Bucureşti, s.Geologie, vol. XLIX-supliment, 14.

Bulgariu D. (2000). *The geochemistry of zeolitization processes from Romanian volcanic tuffs. The physical-chemical considerations and the experimental modelling.* Anal. Şt. Univ. Bucureşti, s. Geologie, vol. XLIX-supliment, 12.

Bulgariu D. (2001). *Speciaţia chimică în sisteme geochimice – concepte, modele de analiză, implicaţii în studiul sistemelor minerale.* Simpozionul Ştiinţific „M.Savul", Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi (comunicare).

Bulgariu D., Dragomir L., Breabăn I.G. (2001). *Pedogeochemical Implications on the Silica Speciation Process (I). Preliminary Results.* Conferinţa Naţională pentru Ştiinţa Solului, 30.A (2001), 195-206.

Bulgariu D., Dragomir L. (2001). *The experimental study of the systems dynamic $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ in acid solutions (I).Preliminary Results.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLVII, 97-105.

Bulgariu D., Dragomir L. (2001). *The experimental study of the systems dynamic $SiO_{2(aq)}$-$SiO_{2(s)}$ in acid solutions (II). Considerations on transformation mechanism.* Anal. Şt. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, s. Geologie, XLVII, 107-116.

Bulgariu D., Dragomir L. (2001). *The Spectrophotometrical Determination of Silica Under from by Reduced Silicomolibdenic Complex. The Influence of Polymerization rocess to H_4SiO_4.* Annals of west University of Timişoara, s. Chemistry 10(2) (2001), 789-794.

Bulgariu D. (2001). *The Mineral / Water Interface Complexation Processes Roll on the Chemical Elements Mobility in Soils (I).* Conferinţa Naţională pentru Ştiinţa Solului, 30.A (2001), 207-218.

Bulgariu D. (2002). *Aspecte geochimice ale procesului de zeolitizare a unor tufuri vulcanice din România* (teză de doctorat). Univ. "Al.I.Cuza" Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie, Departamentul de Geologie şi Geochimie.

Bulgariu D., Ştefan O., Alexandru L., Secară M., Ciobu I. (2002). *Studiul geochimic şi modelarea experimentală a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice din România.* Raport de activitate, grant CNCSIS 252 / 2002.

Bulgariu D., Dragomir L., Ştefan O., Alexandru L., Ciobu I. (2003). *Studiul geochimic şi modelarea experimentală a procesului de zeolitizare din tufurile vulcanice din România.* Raport de activitate, grant CNCSIS 27 / 2003.

Bulgariu D. (2003). *Zeolitizarea diagenetică şi supergenă a sticlelor vulcanice în sisteme hidrogeochimice închise.* Simpozionul Ştiinţific "M.Savul", Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie (comunicare).

Bulgariu D., Bulgariu L. (2004). *The Clay Intercalation Role in Atenuation of Some Heavy Metals Migration in Soils.* Environment & Progres, 2, 61-64, Cluj-Napoca.

Bulgariu D., Bulgariu L., Breabăn I.G. (2004). *Study on geochemical mobility of trace metals in supergene conditions by means of experimental modelling of mineral / solution interaction.* Factori şi procese pedogenetice din zona temperată, 2 (serie nouă), 200-208, Iaşi.

Burriesci N., Crisafulli M.L., Saija L.M., Polizzotti G. (1983). *Hydrothermal synthesis of zeolites from rhyolitic pumice of different geological origins.* Matter. Lett., 2, 74-78.

Busenberg E., Clemency C.V. (1976). *The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm. CO_2 partial pressure.* Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 41-51.

Buzgar N. (2000). *Petrologie sedimentară.* Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Byrne R.H., Luo Y.-R. (2000). *Direct observations of nonintegral hydrous ferric oxide solubility products: $K_{so}^* = [Fe^{3+}].[H^+]^{2.86}$.* Geochim. Cosmochim. Acta,64,11,1873-1877.

Byrne R.H. (2002). *Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios.* Geochemical Tranzactions, 3(2), 11-16.

Campos E., Barahona E., Lachica M., Mingorance M.D. (1998). *A study of the analytical parametres important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn and Cu in calcareous soils.* Anal. Chim. Acta, 369, 235.

Cammann K. (1979). *Working with Ion-Selective Electrodes. Chemical Laboratory Practice.* Springer-Verlag, Berlin, 225 p.

Carey J.W., Bish D.L. (1996). *Equilibrium in the clinoptilolite – H_2O system.* Amer. Mineral., 81, 952-962.

Carmichael I.S.E., Eugster H.P. (eds.) (1978). *Thermodynamics modelling of geologic materials: Minerals, fluids, and melts.* Rev. Mineral., 17, Washington, DC: Mineralogical Society of America.

Casey W., Westrich H.R., Arnold G.W. (1988). *Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH=2,3, and 12.* Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2795-2807.

Casey W.H., Bunker B. (1990). *Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution.* Rev. Mineral., 23, 397-426. Mineralogycal Society of America.

Casey W.H. (1994). *Enthalpy changes for Brönsted acid-base reaction on silica.* J. Colloid. Interface Sci., 163, 407-419.

Catlow C.R.A. (2003). *Modelling and simulation.* Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7, 1-2.

Cha M.S., Park K.Y. (2001). *Preparation of Sodium Silicate from Clay.* J. Chem. Eng. Japan, 34, 2, 232-235.

Charistos D., Godelitsas A., Tsipis C., Sofoniou M. (1997). *Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25°C in the presence of KCl: Reactions Mechanisms.* Appl. Geochemistry, 12, 693-703.

Chattopadhyay A.P., Dasgupta A.K. (2003). *Enthalpy Induced Coupling in Consecutive Reactions.* www.chemweb / physchem.

Chen Y., Brantley S.L. (1997). *Temperature- and pH-dependence of albite dissolution rate at acid pH.* Chem. Geol., 135, 275-290.

Chipera S.J., Bish D.L., Carlos B.A. (1993). *Equilibrium modelling of the formation zeolites in fractures at Yucca Mountain, Nevada.* 4th International Conference on the Occurrence, Properties and utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 67-69.

Chipera S.J., Apps J.A. (2001). *Geochemical Stability of Natural Zeolites.* În: Bish D.L., Ming D.W. (eds.), Natural Zeolites: occurrence, properties, applications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America.

Chou L., Wollast R. (1984). *Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite.* Amer. J. Sci., 285, 963-993.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry.* John Wiley and Sons, Inc., New York.

Christie T., Brathwaite B., Thompson B. (2002). *Mineral Commodity Report 23 – Zeolites.* New Zealand Mining, vol. 31, 16-24.

Christidis G.E., Paspaliaris I., Kontopoulos A. (1999). *Zeolitization of perlite fines: mineralogical characteristics of the end products and mobilization of chemical elements.* Appl. Clay Sci., 15, 305-324.

Christl I., Kretzchmar R. (1999). *Competitive sorption of cooper and leadat the oxide-water interface; Implications for surface site density.* Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 19/20, 2929-2938.

Cook G.B., Cooper R.F. (2000). *Iron concentration and the physical processes of dynamic oxidation in an alkaline earth aluminosilicate glass.* Amer.Mineral.,85,397-406.

Cosma R. (1981). *Posibilităţi de valorificare a substanţelor minerale utile din partea nordică a Munţilor Perşani.* Mine, Petrol, Gaze, 8, Bucureşti.

Cosma R. (1982). *Caracteristici calitative, zone de perspectivă şi posibilităţi de valorificare a tufurilor vulcanice din România.* Mine, Petrol şi Gaze, 33, 1, 27-30. Bucureşti.

Cosma R., Mocanu Gh., Lazăr A., Pop A., Soare V., Tomuţă E., Ciocârdel A., Tînţu D., Atanasiu N. (1983). *Zeolititc Volcanic Tuffs of Romania.* Anuarul Inst. Geol., Geofiz., 62, 29-35, Bucureşti.

Cosma R. (1986). *Physical and chemical properties of zeolites and their influence on the volcanic tuffs of Romania.* Inst. Min. Assoc., 252-261, Sofia.

Crompton T.R. (1996). *Determination of Anions. A Giude for the Analytical Chemist.* Springer, Berlin, 583 p.

Cruceanu M., Popovici E., Vlădescu L., Bâlbă N., Russu R., Naum N., Vasile A. (1986). *Site moleculare zeolitice.* Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Danahoe R.L., Liou J.C. (1985). *An experimental study on the process of zeolite formation.* Goechim. Cosmochim. Acta, 49, 2349-2360.

Davison W. (1985). *On conceptual models for transport at a redox boundary.* În: Chemical Processes in Lakes, W.Stumm, ed., Wiley-Interscience, New York, 31-53.

Davis J.A., Leckie J.O. (1978). *Surface ionization and complexation at the oxide / water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions.* J. Colloid Interface Sci., 67, 90-107.

Davis J.A., Hayes K.F. (1986). *Geochemical processes at mineral surfaces: An overview.* In "Geochemical Processes at Mineral Surfaces", J.A.Davis and K.F.Hayes, ACS Symp. Ser.323, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 2-18.

Davis J.A., Kent D.B. (1990). *Surface complexation modeling in aqueous geochemstry.* Rev. Mineral., 23, 177-260. Mineralogycal Society of America.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook.* McGraw-Hill, Inc. New York.

de'Gennaro M., Collela C. (1991). *The critical role of temperature in the natural zelitisation of volcanic glass.* N. Jb. Mineral. Mh., 8, 335-362.

de'Gennaro M., Adabbo M. (1993). *Hypothesis on the genesis of zeolites in some European volcanic deposits.* 4th International Conference on the Occurrence, Properties and utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 77-79.

de'Gennaro M., Colella C., Pansini M. (1993). *Hydrothermal conversion of trachytic glass into zeolites: II. Reactions with high-salinity waters.* N. Jahib. Mineral Mh., 3, 97.

de'Gennaro M., Incoronato A., Mastrolorenzo G., Adabbo M., Spina G. (1999). *Depositional mechanisms and alteration processes in different types of pyroclastic deposits from Campi Flegrei volcanic field (Southern Italy).* Journal of Volcanology and Geothermal Research, 91, 303-320.

de'Gennaro M., Cappelletti P., Langella A., Perrotta A., Scarpati C. (2000). *Genesis of zeolites in the Napolitan Yellow Tuff: geological, vulcanological and mineralogical evidence.* Contrib. Mineral. Petrol., 139, 17-35.

de la Villa R.V., Cuevas J., Ramirez S., Leguey S. (2001). *Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite.* Eur. J. Mineral., 13, 635-644.

Demontis P., Suffritti G.B. (1997). *Structure and Dynamics of Zeolites Investigated by Molecular Dynamics.* Chem. Rev., 97, 2845-2878.

de Moor P.P.E.A., Beelen T.P.M., van Santen R.A. (1999). *In situ Observation of Nucleation and Crystal Growth in Zeolite Synthesis. A Small-Angle X-ray Scattering Investigation on Si-TPA-MFI.* J. Phys. Chem. B, 103, 1639-1650.

Dibble Jr. W.E., Tiller W.A. (1981). *Kinetic Model for Zeolite Paragenesis in Toufaceous Sediments.* Clays and Clay Minerals, 29 / 5, 323-362.

Dietzel M., Usdowski E. (1995). *Depolymerization of soluble silicate in diluate aqueous solutions.* Colloid. Polym. Sci., 273, 590-597.

Dietzel M. (2000). *Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid.* Geochim. Cosmochim. Acta, 64, 19, 3275-3281.

Dobreţov N.L., Reverdatto V.V., Sobolev V.S., Sobolev N.V., Hlestov V.V. (1977). *Faciesurile metamorfismului.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Doremus R.H. (2000). *Water speciation in silicate glasses and melts: Langmuir limited site model.* Amer. Mineral., 85, 1674-1680.

Dove P.M., Rimstidt J.D. (1994). *Silica-Water Interactions.* In: *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Material Applications.* (eds. P.J.Heaney, C.T.Prewitt, and G.V. Gibbs), Rev. Mineral., 29, 1-40, Mineral. Soc. America, Washington, D.C.

Dove P.M. (1999). *The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions.* Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 22, 3715-3727.

Dragomir L. (2001). *Separarea şi analiza prin extracţie cu solvenţi a cationilor Zn(II), Cd(II) şi Hg(II)* – referat doctorat 1. Univ. Tehnică "Gh.Asachi" Iaşi.

Dragomir L., Bulgariu D. (2001). *Some Observation upon the Reduction Reaction of Silicomolibdate Complex with Sodium Sulphite.* Annals of West Universty of Timişoara, s. Chemistry 10(2) (2001), 783-788.

Eberl D.D., Velde B., McCormick T. (1993). *Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperature and high pH.* Clay Minerals, 28, 49-60.

Eick, M.J., Grossi P.R., Golden D.C., Sparks D.L., Ming D.W. (1996). *Dissolution kinetics of a lunar glass simulant at 25°C: The effect of pH and organic acids.* Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 1, 157-160.

Esaki T., Jing K. (1999). *Comprehensive study of the weathered condition of welded tuff from a historic stone bridge in Kagoshima, Japan.* Engin. Geol., 55, 121-130.

Ezhov S.V. (2000). *Feldspathoid mineralization in experimental skarn columns.* Experiment in GeoSciences, 9, 1, 56-58.

Farquhar M.L., Vaughan D.J., Hughes C.R., Charnock J.M., England E.R. (1997). *Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: Lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite.* Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 15, 3051-3064.

Fenter P., Park C., Zhang Z., Krekeler M.P., Sturchio W.C. (2003). *Orthoclase dissolution kinetics probed by in situ X-ray reflexivity: Effects of temperature, pH, and crystal orientaton.* Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 2, 197-211.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (Eds.) (1988). *Water Analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance.* Springer-Verlag, Berlin, 804 p.

Fridriksson T., Neuhoff P.S., Arnórsson S., Bird D.E. (2001). *Geological constraints on the thermodynamic properties of the stilbite-stellerite solid solution in low-grade metabasalts.* Geochim. Cosmocim. Acta, 65, 21, 3993-4008.

Fuerstenau D.W. (1970). *Interfacial processes in mineral / water systems.* Pure Appl. Chem., 24, 135-164.

Furrer G., Stumm W. (1986). *The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of δ-Al_2O_3 and BeO.* Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1847-1860.

Gao Y., Mucci A. (2003). *Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater.* Chem. Geol., 199, 91-109.

Garrels R.M., Thompson M.E. (1962). *A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure.* Amer. J. Sci., 260, 57-66.

Garrels R.M., Christ C.L. (1965). *Solutions, Minerals, and Equilibria.* Harper and Row, New York.

Garrels R.M., MacKenzie F.T. (1971). *Evolution Sedimentary Rocks.* Norton and Co., New York.

Garrels R.M. (1987). *Some Free Energy Values from Geological Relations.* Amer. Mineral., 42, 780-791.

Gautier J.M., Oelkers E.H., Schott J. (1994). *Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9.* Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 4549-4560.

Ghergari L., Mârza I., Bedelean I. (1991). *Phenomenes d`alteration supergene associes aux tufs volcaniques du Bassin de Transylvanie.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 293-302, Univ. „Babeş-Bolyai" Cluj Napoca.

Ghergari L., Lazăr T. (1992). *L`analcime du tuf de Coline (Cluj Napoca).* Rom. J. Mineralogy, 75 / 1, 11 (abstract), Bucureşti.

Ghiara M.R., Petti C. (1996). *Chemical alteration of volcanic glasses and related control by secondary minerals: experimental studies.* Aquatic Geochem., 1, 329-354.

Giampaolo C., Lombardi G. (1994). *Thermal behaviour of analcimes from two different genetic environments.* Eur. J. Mineral., 6, 285-289.

Giordano N., Recupero V., Pino L., Bart J.C.J. (1987). *Zeolitisation of perlite. A perspective route.* Ind. Miner., 1987, 83-95.

Giuşcă D. (1974). *Petrologia rocilor sedimentare.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Glansdorff P., Prigogine I. (1978). *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations.* Wiley Interscience, New York.

Glynn P.D., Reardon E.J. (1990). *Solid-solution aqueous-solution equilibria: Thermodynamic theory and representation.* Amer. J. Sci., 290, 164-201.

Godelitsas Ath., Armbruster Th. (2003). *HEU-type zeolites modified by transition elements and lead.* Micropor. Mesopor. Mat., 61, 3-24.

Goldberg S., Sposito G. (1984). *A chemical model of phosphate adsorption by soils. I. Reference oxide minerals.* Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 772-778.

Goldsmith J.R. (1967). *Metastability and hangovers in crystals.* Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 913-919.

Gosser Jr. D.K. (1994). *Cyclic Voltamery. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms.* VCH Publishers, Inc, New York.

Gottardi G. (1989). *The genesis of zeolites.* Eur. J. Mineral, 1, 479-487.

Gout R., Oelkers E.J., Schott J.J., Zwich A. (1993). *The surface chemistry and structure of acid-leached albite: New insights on the mechanism of the alkali feldspars.* Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 3013-3018.

Greenwood H.J. (eds.) (1977). *Application of thermodynamic to petrology and ore deposits.* Short Course Handbook, vol. 2. Toronto: Mineral. Assoc. Canada.

Gualtieri A.F. (2001). *Synthesis of sodium zeolites from a natural halloysite.* Phys. Chem. Minerals, 28, 719-728.

Guan P., Ng C.W.W., Sun M., Tang W. (2001). *Weathering indices for rhyolitic tuff and granite in Hong Kong.* Eng. Geol., 59, 147-159.

Gude A.J., Sheppard R.A. (1988). *A Zeolitic Tuff in a Lacustrine Facies on the Gilo Conglomerate Near Buckhorn, Grant County, New Mexico.* U.S. Geol. Survey Bull., 1763.

Guy C., Daux V., Schott J. (1999). *Behaviour of rare earth elements during seawater / basalt interactions in the Mururoa Massif.* Chem. Geol., 158, 21-35.

Halter W.E. (1999). *Surface acidity constants of α-Al_2O_3 between 25 and 70°C.* Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 19/20, 3077-3085.

Hannaker P., Hughes T.C. (1977). *Multielement Trace Analysis of Geological Materials with Solvent Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry.* Anal. Chem., 49, 11, 1485-1488.

Hay R.L. (1963). *Stratigraphy and zeolitic diagenesis of the Jhon Day Formation of Oregon.* Univ. California Publ. Geol. Sci., 42, 199-262.

Hay R.L. (1966). *Zeolitic reactions in sedimentary rocks.* Geol. Soc. of America Spec. Publication, 85.

Hay R.L. (1977). *Geology of Zeolites in Sedimentary Rocks.* În: Mumpton F.A. (eds.), Mineralogy and Geology Natural Zeolites. Rev. Mineral., 4. Mineralogical Society of America.

Hay R.L., Sheppard R.A. (2001). *Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview.* În: Bish D.L., Ming D.W. (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America, 217-234.

Hawkins D.B. (1981). *Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conditions.* Clays Clay Miner., 29, 330-340.

Helgeson H.S. (1968). *Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - I. Thermodynamic relations.* Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 853-877.

Helgeson H.C., Delany J., Nesbitt H.W., Bird D.K. (1978). *Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals.* Amer. J. Sci., 278A, 1-229.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Helgeson H.C., Murphy W.M., Aagard P. (1984). *Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rate minerals and aqueous solutions. II: Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar.* Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 2405-2432.

Hellman R. (1994). *The albite–water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300°C.* Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 595-611.

Hemingway B.S., Haas Jr. J.L., Robinson Jr. G.R. (1982). *Thermodynamic Properties of selected Minerals in the system Al_2O_3-CaO-SiO_2-H_2O at 298,15 K and 1 bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures.* U.S. Geol. Survey Bull. 1544, 70 p.

Hering J.G., Stumm W. (1990). *Oxidation and reductive dissolution of minerals.* Rev. Mineral., 23, 427-466. Mineralogycal Society of America.

Hobza P., Sauer J., Morgeneyer C., Hurych J., Zahradnik R. (1981). *Bonding ability of surface sites on silica and their effect on hydrogen bonds. A quantum-chemical and statistical thermodynamic treatment.* J. Phys. Chem., 85, 4061-4067.

Hochella Jr. M.F., White A.F. (1990). *Mineral-water interface geochemistry: An overview.* Rev. Mineral., 23, 1-16. Mineralogycal Society of America.

Hochella Jr. M.F. (1990). *Atomic structure, microtopography, composition, and reactivity of mineral surfaces.* Rev. Mineral., 23, 87-132. Mineralogycal Society of America.

Hodson M.E., Langan S.J. (1999). *The influence of soil age on calculated mineral weathering rates.* Appl. Geochem., 14, 387-394.

Holdren G.R. Jr., Speyer P.M. (1985). *pH-dependence changes in the rates and stoichiometry of dissolution of alkali feldspars at room temperature.* Amer. J. Sci., 285, 994-1026.

Holland T.J.B., Powell R. (1990). *An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: he system K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2.* J.Metamorphic Geol.,8, 89-124.

Hoyneman B.D., Leckie J.O. (1986). *Macroscopic partitioning coefficients for metal ion adsorption: Proton stoichiometry at variable pH and adsorption density.* In: Geochemical Processes at Mineral Surfaces, J.A.Davis and K.F.Hayes, ACS Symp. Ser. 323, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 162-190.

Iancu O.G., Bulgariu D. (2003). *Geochemical features of agates from Mures Valley and their influence on the formation mechanism.* Anuarul Complexului Muzeal Bucovina, XVI-XVII (2001-2003), 27-40.

Iijima A., Utada M. (1972). *Critical review on occurrence of zeolites in sedimentary rocks in Japonia.* J.Geol.Geogr., 42, 61-83.

Iijima A., Oghihara S. (1993). *Temperature-time relationship of zeolitic reactions in burial diagenesis of silicic tuffs in marine sequence Japan.* 4th International Conference on the Occurrence, Properties and utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 126.

Iler R.K. (1979). *The Chemistry of Silica.* John Wiley, New York.

Iñquez J.C. (2003). *Chemical Reactions: The Negentropic Perspective.* www.chemweb / physchem / 0203008.

Iñquez J.C. (2003). *Highly Coupled Chemical Reactions: A Negentropic Analysis.* www.chemweb / physchem / 0103017.

Iorga N., Bulgariu D. (1996). *Consideraţii fizico-chimice asupra procesului de zeolitizare (II). Interpretarea sensului de desfăşurare a proceselor pe baza coeficienţilor de competitivitate şi a potenţialelor termodinamce efective.* Simpozionul Ştiinţific "Gr.Cobâlcescu", Univ. "Al.I.Cuza" Iaşi (comunicare).

Iorga N. (1988). *Termodinamica sistemelor minerale.* Ed. Universităţii "Al.I.Cuza" Iaşi.

Istrate Gh., Medişan A., Zamîrcă A. (1979). *Contribuţii la cunoaşterea chimismului zeoliţilor magmatogeni din Munţii Apuseni.* D.S. Inst. Geol., Geofiz., LXVI (1979), 53-69, Bucureşti.

Istrate Gh. (1980). *The Nature and Composition of Roumanian Zeolites.* An. Inst. Geol. Geofiz., 24, 143-152, Bucureşti.

Jakobsen F., Lindgreen H., Springer N. (2000). *Precipitation an flocculation of spherical nano-silica in North Sea chalk.* Clay Minerals, 35, 175-184.

Jeschke A.A., Deybrodt W. (2002). *Dissolution rates of minerals and their relation to surface morphology.* Geochim. Cosmochim. Acta, 66, 17, 3055-3062.

Kafarov V. (1976). *Cybernetic Methods in Chemistry and Chemical Engineering.* Mir Publishers, Moscow.

Kamei G., Yusa Y., Arai T. (2000). *A natural analogue of nuclear waste glass in compacted bentonite.* Appl. Gheochem., 15, 141-155.

Karlsson M., Craven C., Dove P.M., Casey W.H. (2001). *Surface Charge Concentrations on Silica in Different 1.0 M Metal-Chloride Beckground Electrolytes and Implications for Dissolution Rates.* Aqua. Chem., 7, 13-32.

Karpov I.K., Chundnenko K.V., Kulik D.A. (1997). *Modeling chemical mass-transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms.* Amer. J. Sci., 39, 1108-1119.

Kawano M., Tomita K. (1997). *Experimental study on the formation zeolites from obsidian by interactions with NaOH and KOH solutions at 150 and 200°C.* Clays Clay Miner., 45, 365-377.

Kekedy L. (1982). *Chimie analitică calitativă.* Ed. Scrisul Românesc, Craiova.

Kekedy L. (1987). *Senzori electrochimici metalici şi ion-selectivi.* Ed. Acad. R.S. România, Bucureşti.

Kersten M., Moor H.C., Johnson C.A. (1997). *Speciation of trace metals in leachate from a MSWI bottom ash landfill.* Appl. Geochem., 12, 675-683.

Kessler H. (1996). În G.Alberti şi T.Bein (Eds.), *Solid State Supremolecular Chemistry,* Elsevir, Tarrytown, New York, pp.425-464.

Kieffer S.W. (1979). *Thermodynamics and lattice vibrations characteristics of silicates.* Rev. Geophys. Space Phys., 17, 20-34.

Kieffer S.W. (1985). *Heat capacity and entropy: Systematic relation to lattice vibrations.* Rev. Mineral., 14, 65-126. Washington DC.: Mineralogical Society of America.

Kiseleva I., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (1996). *Thermochemistry and phase equilibria in calcium zeolites.* Amer. Mineral., 81, 658-667.

Kiseleva I., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (1996). *Thermochemistry of natural potassium sodium calcium leonhardite and its cation-exchanged forms.* Amer. Mineral., 81, 668-675.

Kiseleva I., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (2001). *Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite.* Amer. Mineral., 86, 448-455.

Kitamura A., Fujiwara K., Yamamoto T., Nishikawa S., Moriyama H. (1999). *Analysis of adsorption behavior of cations onto quartz surface by electrical double-layer model.* J. Nuclear Sci. Tech., 36, 1167-1175.

Korjinskii D.S. (1959). *Physico-chemical Basis of the Paragenesis of Minerals.* Consulant's Bureau, Inc., 142 p, New York.

Kubicki J.D., Apitz S.E. (1998). *Molecular cluster models of aluminium oxide and aluminium hydroxide surfaces.* Amer. Mineral., 83, 1054-1066.

Kulik D.A. (2000). *Thermodynamic properties of surface species at the mineral-water interface under minimalization single-site 2pK_a triple-layer model of rutil in NaCl electrolyte to 25°C.* Geochim. Cosmochim. Acta, 64, 18, 3161-3179.

Kulik D.A. (2002). *Gibbs energy minimization approach to modeling sorption equilibria at the mineral-water interface: Thermodynamic relations for multi-site-surface complexation.* Amer. J. Sci., 302, 227-279.

Lange R.L., Charmichael I.S.E. (1990). *Thermodynamic Properties of Silicate Liquids with Emphasis on Density, Thermal Expansion and Compresibility.* Rev. Mineral., 24, 24-41. Mineralogical Society of America, Wahongton, D.C.

Langella A., Cappelletti P., de'Gennaro M. (2001). *Zeolites in closed hydrologic systems.* In: D.L.Bish and D.W.Ming (eds), Natural zeolites: occurrence, properties, applications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America, 235-260.

Lasaga A.C. (1984). *Chemical kinetics of water-rock interactions.* J. Geophys. Res., 49, 4009-4025.

Lasaga A.C., Gibbs G.V. (1989). *Ab-initio calculations on hydroxyacid silicate molecules and implications for the structure defects and spectra of SiO_2 glass.* Phys. Chem. Minerals, 16, 29-41.

Lasaga A.C., Gibbs G.V. (1990). *Ab initio quantum mechanical calculations of water-rock interactions: Adsorbtion and hydrolysis reactions.* Amer. J.Sci., 290, 263-295.

Lasaga A.C. (1990). *Atomic treatment of mineral-water surface reactions.* Rev. Mineral., 23, 17-85. Mineralogycal Society of America.

Leggo P.J., Cochemé J.J., Demant A., Lee W.T. (2001). *The role of argilitic alteration in the zeolitization of volcanic glass.* Mineral. Mag., 65, 653-663.

Lichtner P.C. (1988). *The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport in a porous medium.* Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 143-165.

Lichtner P.C. (1995). *Continuum formulation of mlticomponent-multiphase reactive transport.* Rev. Mineral., 38, 1-79. Washingto, DC.: Mineralogical Society of America.

Liebau F. (1984). *Pentacoordinate silicon intermediate states during silicate condesation and decondensation.* Crystallographic suport. Theoretica Chim. Acta, 89, 1-7.

Liou J.G. (1971). *Analcime equilibria.* Lithos, 4, 389-402.

Line C.M.B., Putnis A., Putnis C., Giampaolo C. (1995). *The dehydration kinetics and microstexture of analcime from two paragenesis.* Amer. Mineral., 80, 268-279.

Luetich J.J. (2002). *I. The Gibbs Energy Form of the Fundamental Equation for Multi-Phase Multi-Reaction Systems Within the Physical Approach.* Trans.Luv.Acad.,1, 1-23.

Luetich J.J. (2002). *II. Linear Combinations, Lagrange Multipliers, and Legendre Transforms – A Look at Three Methods to Write the Gibbs Energy of Reactive Mixtures.* Trans. Luv. Acad., 1, 25-39.

Luetich J.J. (2002). *III. Three Fundamental Theorems on Chemical Thermodynamics.* Trans. Luv. Acad., 1, 41-55.

Luetich J.J. (2002). *IV. Microscopic Reversiblity and the Information Contained in the Composition Vector.* Trans. Luv. Acad., 1, 57-75.

Mariner R.H., Surdam R.C. (1970). *Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes.* Science, 170, 977-980.

Martin J.B. (2000). *Nonconservative behaviour of Br^-/Cl^- rations during alteration of volcanoclastic sediments.* Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 3/4, 383-391.

Matei L., Cosma R., Ştefan L. (1987). *Thermodynamics of Zeolitization Processes for Some Romanian Tuffs.* Anal. Univ. Bucureşti, s. Geologie, XXXVI, 21-28.

Marcu Gh. (1997). *Introducere în radiochimie.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI GEOLOGIE-GEOGRAFIE

Marcus Y., Kertes A.S. (1968). *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes.* Willey, New York, 1037 p.

Mazurin O.V. (1968). *The Structure of Glass*, vol II. Consultant Bureau, New York, 1968, 299 p.

Mârza I. (1962). *Contribuţii la petrografia tufului de Ghiriş.* Stud. Cerc. Geol., VII, 1, Bucureşti.

Mârza I. (1965). *Date noi privind petrografia, originea şi culoarea tufului de Dej.* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, 10 (1), 273-281, Bucureşti.

Mârza I. (1970). *Natura petrografică a tufului de Bazna.* Studia Univ. Babeş-Bolyai, s.Geologia-Geographia, XVV, fac. 1, 121-134, Cluj-Napoca.

Mârza I. (1974). *Recherches petrographiques sur le tuf de Dej du Nord du Bassin de Transylvanie.* Bull. Vulcanologique, XXXVIII, 4, 1181-1191.

Mârza I., Chintăoan I. (1975). *Cercetări petrografice asupra tufului de Dej în regiunea Bistriţa-Bârgaie (jud. Bistriţa.Năsăud).* Stud. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., s. Geologie, T.20, nr. 1, 41-52, Bucureşti.

Mârza I., Ghergari L., Bedelean I. (1985). *Alteration of Neogene Volcanic Tuffs from Transylvania Romania.* VIIIth Congr. of the Reg. Commit. on Medit. Neogen Stratigr. Sympos. on European Late Cenozoic Mineral Resources, Budapest, 360-362.

Mârza I., Ghergari L., Mirea O. (1988). *On the presence of celadonite and analcite – bearing cinerites (Dej Tuff) in the Salt Deposit from Ocna Dej (Romania).* Studia Univ. Babeş-Bolyai, s. Geologia-Geographia, 2, 77-83, Cluj-Napoca.

Mârza I., Mészáros N. (1991). *Les tufs volcaniques de Transylvanie: historique, valeur théorique et pratique dans le développement de la géologie transylvanie.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin Romania", Univ. Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, 11-21.

Mârza I., Voicuescu L.D. (1991). *Èpoques volcanoclastiques sur le territoire de la Roumanie.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin Romania", Univ. Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, 23-35.

Mârza I., Ghergari L., Mészáros N., Nagy A., Baciu C., Ivan I., Chezan S. (1991). *L'étude de tuf de Dejdans son extrémité occidentale d'affleurement (Cluj Napoca – Mera – Iara – Borzeşti) – Bassin de Transylvanie.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin Romania", Univ. Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, 183-189.

Mercury L., Azaroual M., Zeyen H., Tardy Y. (2003). *Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures.* Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 10, 1769-1785.

Millero F. (1990). *Chemical Modeling in Aqueous Systems II.* D.Mechior and R.Bassett, ACS Books, Washigton, DC, ch. 34, 447-460.

Millero F. (2001). *Speciation of metals in natural waters.* Geochemical Transactions, 8.

Millero F. (2001). *Physical Chemistry of Natural Waters.* Wiley-Interscience, New York, 654 p.

Morel F.M.M. (1983). *Principles of Aquatic Chemistry.* Wiley, New York.

Morford J.L., Emerson S. (1999). *The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments.* Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 11 / 12, 1735-1750.

Mortier W.J., Sauer J., Lercher J.A., Noller H. (1984). *Bridging and terminal hyroxyls. A structural chemical and quantum chemical discussion.* J.Phys.Chem., 88, 905-912.

Mueller R.F., Saxena S.K. (1977). *Chemical Petrology with Applications to The Terrestrial Planets and Meteorites.* Springer-Verlag, New York – Heidelberg – Berlin.

Murakami T., Banba T., Jercinovic M.J., Ewing R.C. (1989). *Formation and evolution of alteration layers on borosilicate and basalt glasses: initial stage.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 127, 65-72.

Mureşan I. (1972). *Contribuţii la petrologia unor tufuri tortoniene din Bazinul Şimleului.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai", (Geol.-Geogr.), XX, 10-16, Cluj-Napoca.

Mureşan I., Şuraru M., Şuraru N. (1975). *Contribuţii la caracterizarea unor piroclastite din senonianul Bazinului Borod.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XIX/2, 25-35, Cluj-Napoca.

Mureşan I., Ghergari L., Bedelean I. (1986). *Contributions à la petrographie des tufs volcaniques néogénes du bassin de Vad-Borod.* Studia Univ. „Babeş-Bolyai" (Geol.-Geogr.), XXXI/1, 67-77, Cluj-Napoca.

Murgulescu I.G., Oncescu T., Segal E. (1981). *Introducere în chimica fizică*, vol. II,2: Cinetică chimică şi cataliză. Ed. Academiei R.S.România, Bucureşti.

Murgulescu I.G., Vâlcu R. (1982). Introducere în chimia fizică. Vol. III: *Termodinamică chimică*. Ed. Academiei R.S.România, Bucureşti.

Murphy W.M., Pabalan R.T., Prikryl J.D., Goulet C.J. (1996). *Reaction kinetics and thermodynamics of aqueous dissolution and growth of analcime and Na-clinoptilolite at 25°C.* Amer. J.Sci., 296, 128-186.

Navrotsky A., Weidner D.J., Liebermann R.C., Prewitt C.T. (1992). *Materials science of the earth's deep interior.* MRS Bull., 17, 30-71.

Navrotsky A. (1994). *Physiscs and Chemistry of Earth Minerals.* Cambridge University Press.

Neal R.H., Sposito G., Holtzclaw K.M., Traina S.J. (1987). *Selenite adsorption on alluvial soils: I. Soil composition and pH effects.* Soil. Sci. Soc. Am. J., 51, 1161-1165.

Noh J.H., Lee I. (1999). *Diagenetic pore fluid evolution in the Pohang Miocene sediments: oxygen isotope evidence of septarian carbonate concretions and authigenic mineral phases.* Gesciences Journal, 3, 3, 141-149.

Nordstrom D.K., Munoz J.L. (1985). *Geochemical Themodynamics.* Menlo Park, CA, Benjamin / Cummings, 477 p.

Nugent A., Brantley S.L., Pantano C.G., Maurice P.A. (1998). *The influence of natural mineral coatings on feldspars weathering.* Nature, 395, 588-591.

Oancea D. (1998). *Modelarea cinetică a reacţiilor catalitice.* Ed. „Bic All", Bucureşti.

Oelkers E.H., Schott J., Devidal J.L. (1994). *The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions.* Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 2011-2024.

Oelkers E.H., Schott J. (1995). *Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis.* Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 5039-5053.

Oelkers E.H., Schott J. (1995). *The dependence of silicate dissolution rates on their structure and composition.* În: Y.K.Kharaka and O.V.Chudaev (Editors), Water – Rock Interaction WRI-8. Balkema, Rotterdam.

Oelkers E.H., Gislason S.R. (2001). *The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concetration at 25°C and pH = 3 and 11.* Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 21, 3671-3681.

Oelkers E.H. (2001). *General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution.* Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 21, 3703-3719.

Oglesby J.V., Zhao P., Stebbins J.F. (2002). *Oxygen site in hydrous aluminosilicate glass: The role of Al-O-Al and H_2O.* Geochim. Cosmochim. Acta, 66, 2, 291-303.

Okuno M., Iwatsuki H., Matsumoto T. (1996). *Structural analysis of an obsidian by X-ray diffraction method.* Eur. J. Mineral., 8, 1257-1264.

Ortoleva P., Merino E., Moore C., Chadam J. (1987). *Geochemical self-organization I: reaction-transport feedbacks and modeling approach.* Amer. J. Sci., 287, 979-1007.

Ortoleva P., Chadam J., Merino E., Sen A., (1987). *Geochemical self-organization II: The reactive – infiltration instability.* Amer. J. Sci., 287, 1008-1040.

Owen J.A., Manning D.A.C. (1997). *Silica in landfill leachates: implications for clay mineral stabilities.* Appl. Geochem., 12, 267-280.

Parks G.A. (1990). *Surface energy and adsorption at mineral / water interfaces: An introduction.* Rev. Mineral., 23, 133-175. Mineralogycal Society of America.

Passaglia E., Vezzalini G., Carnevali R. (1990). *Diagenetic chabazite and phillipsites in Italy: crystal chemistry and genesis.* Eur. J. Mineral., 2, 827-839.

Patwardhan S.V., Mukherjee N., Clarson S.J. (2002). *Effect of process parameters on the polymer mediated synthesis of silica at neural pH.* Silicon Chemistry, 1, 47-55.

Pârvu G., Mocanu Gh., Hibomvschi C., Grecescu A. (1977). *Roci utile din România.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Penven M.J., Fedorgef N., Robert E. (1983). *Alteration meteorique de feldspaths en milieu mediterraneen humide.* Sci. Géol. Mém., 72, 149-160, Strasbourg.

Petreuş I. (1977). *Petrologia rocilor sedimentare.* Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi (curs litografiat).

Petrova N., Kirov G.N. (1995). *Zeolitization of glasses: a calorimetric study.* Thermochimica Acta, 269 / 270, 443-452.

Pitzer K.S., Brewer L. (1961). Revised Edition of „*Thermodynamic*" by G.N.Lewis and M.Randall, 2nd ed.; New York, McGraw-Hill, 723 p.

Pitzer K.S. (1987). *A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density.* În: I.S.E.Carmichael and H.P.Eugerster eds., *Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts*, Rev. Mineral., 17, Mineral Society of America, 97-142.

Poinssot C., Gofeé B., Magonthier M.C., Toulhoat P. (1996). *Hydrothermal alteration of simulated nuclear waste glass: effects of a thermal gradient and of a chemical barrier.* Eur. J. Mineral., 8, 533-548.

Pokrovski G.S., Schott J., Harrichoury J.C., Sergeyev A.S. (1996). *The stability of aluminium silicate complexe in acidic solutions from 25 to 150°C.* Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 2495-2501.

Pokrovski G.S., Schott J., Salvi S., Gout R., Kubicki J.D. (1998). *Structure and stability of aluminum silicate complex in neutral to basic solutions. Experimental study and molecular orbital calculations.* Mineral Mag., 62A, 1194-1195.

Pop N., Pop V., Kovacs P.P. (1982). *Date mineralogice, petrografice şi geochimice asupra tufurilor vulcanice zeolitice din bazinele Şimleu, Oaş şi Izei.* Mine. Petrol. Gaze, 33, 4.

Pop N., Damian Gh., Pop V. (1991). *La geochimie du processus de zeolitisation des tufs volcaniques du bassin de Maramureş.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from Transylvanian Basin, Romania", 318-323, Univ. „Babeş-Bolyai" Cluj Napoca.

Popa Gh. (2002). *Hidrogeochimie.* Ed. Univ. "Al.I.Cuza" Iaşi, 201 p.

Popescu F., Codarcea V., Asvadurov H. (1975). *Mineralogical Composition of some Tufaceous Deposits Rich in Exchangeable Potassium.* Stud. Tehn. Ec., 14, Bucureşti.

Popescu F., Asvadurov H. (1978). *La clinoptilolite dans les tufs de Transylvanie*. Stud. Tehn. Ec., I, 14, 131-142, Bucureşti.

Prigogine I., Defay R. (1954). *Chemical thermodynamics*. Longmans Greep and C., London, New York, Toronto.

Pungor E. (1995). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, Boca Raton.

Putnis A. (2002). *Mineral replacement reactions: from microscopic observations to microscopic mechanism*. Mineral. Mag., 55(5), 689-708.

Ragnarsdottir K.V. (1993). *Dissolution kinetics of heulandite at pH 2-12 and 25°C*. Geochim. Cosmochim. Acta, 57, 2439-2449.

Rattermann N.G., Surdam R.C. (1981). *Zeolite minerals reactions in a tuff in the Laney Member of the Green River Formation, Woyoming*. Clays Clay Miner, 29, 365-377.

Rădulescu D. (1981). *Petrologie magmatică şi metamorfică*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Redfern S.A.T. (2000). *Mineral Transformations*. Mineral. Mag., 64, 2, 155-156.

Richardson S.M., McSween Jr., H.Y. (2001). *Geochemistry. Pathways and Processes*. Pretince Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Rimstidt J.D., Barners H.L. (1980). *The kinetics of silica-water reactions*. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1683-1699.

Rimstidt J.D., Balog A., Webb J. (1998). *Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions*. Geochim. Cosmochim. Acta, 62, 11, 1851-1863.

Rinaldi R., Pluth J.J., Smith J.V. (1975). *Chemistry and paragenesis of faujasite, phillipsite and offretite from Sasbach, Kaiserstuhl, Germany*. Neu. Jahr. Mineral., Monatshefte, 433-443.

Riviera A., Rodriguez-Fuentes G., Altshuler E. (2000). *Time evolution of natural clinoptilolite in aqueous medium: conductivity and pH experiments*. Micropor. Mesopor. Mat., 40, 173-179.

Robie R.A., Heminway B.S., Fischer J.R. (1978). *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 pascals) and at high temperature*. U.S. Geol. Survey Bull. 1452.

Salje E.K.H. (1988). *Physical properties and thermodynamic behaviour of minerals*. Germany: Verlag Chemie.

Sand L.B., Mumpton F.A. (1976). *Natural Zeolites*. Pergamon Press, New York.

Saxena S.K. (1973). *Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions*. Springer-Verlag, Berlin.

Sauer J. (1987). *Molecular structure of orthosilicic acid, silanol, and $H_3SiOH \bullet AlH_3$ complex: Models of surface hydroxyls in silica and zeolites*. J. Phys. Chem., 91, 2315-2319.

Sayari A., Liu P. (1997). *Non-silica periodic mesostructurated materials: recent progress*. Micropor. Mat., 12, 149-177.

Savage D., Rochelle C., Moore Y., Milodowski A., Bateman K., Bailey D., Mihara M. (2001). *Analcime reactions at 25-90°C in hyperalkaline fluids*. Mineral. Mag., 65, 5, 571-587.

Sârghie I. (1995). *Mecanismul extracţiei cu solvenţi*. Ed. "Gh.Asachi" Iaşi, 102 p.

Sârghie I. (2001). *Metode de separare în chimia analitică*. Univ. Tehnică "Gh.Asachi" Iaşi.

Šefčk J., McCormick A.V. (1999). *Prediction of crystallization diagrams for synthesis of zeolites*. Chem. Eng. Sci., 54, 3513-3519.

Schlegel M.L., Manceau A., Charlet L., Hazemann J.L. (2001). *Adsorption Mechanisms of Zn on Hectorite as a Function of Time, pH, and Ionic Strength.* Amer. J. Sci., 301, 798-830.

Schindler P.W., Stumm W. (1987). *The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals.* In : W.Stumm (eds.), *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 83-110.

Schindler P.W. (1990). *Co-adsorption of metal ions and organic ligands: formation of ternary surface complexes.* Rev. Mineral., 23, 281-307. Mineralogycal Society of America.

Schott J., Oelkers E.H. (1995). *Dissolution and crystallisation rates of silicate minerals as a function of chemical affinity.* Pure Appl. Chem., 67, 903-910.

Schweda P. (1989). *Kinetics of alkali feldspars dissolution at low temperature.* În *Proc. 6th In. Symp. Of Water-Rock Interaction* (ed. D.L.Miles), 609-612, Balkema, Rotterdam.

Seghedi I., Pomârleanu V. (1983). *Zeoliţii din caldera vulcanică Călimani.* Simpozion „Zeoliţii în Tehnologia Modernă", I.P. „Gh.Asachi" Iaşi, 402-409.

Seghedi I., Szakacs Al. (1991). *„The Dej tuff" from Dej-Ciceu area: some petrographical, petrochemical and volcanological aspects.* Simpozion „The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin Romania", Univ. Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, 135-146.

Senderov E. (1988). *Physical-chemical aspects of zeolite fromation in nature.* În: „Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites" D.Kallo and H.S.Sherry eds., Akad. Kiado, Budapest, 111-147.

Sheppard R.A., Gude A.J. (1968). *Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuffs of Pleistocene Lake Tecopra, Ingo County, California.* U.S. Geol.Survey Prof. Paper, 597.

Sheppard R.A. (1970). *Calcic siliceous chabazite from the Jhon Day Formation, Grant County, Oregon.* U.S.Geol.Survey Prof. Paper, 700-D.

Sheppard R.A., Gude A.J. (1973). *Zeolites and Associated Authigenic Silicate Minerals in Tuffaceous Rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona.* Geol. Survey Prof. Paper, 830.

Sheppard R.A., Fitzpatrick J.J. (1989). *Phillipsite from silicic tuffs in saline, alkaline-lake deposits.* Clays and Clay Minerals, 37, 243-247.

Sheppard R.A. (1991). *Zeolitic diagenesis of tuffs in the Miocene Chalk Hills Formation, western Snake River Plain, Idaho.* U.S.Geol. Survey. Bull. 1963.

Sheppard R.A. (1993). *Geology and Diagenetic Mineralogy of the Castle Creek Zeolite Deposit and the Ben-Jel Bentonite Deposit, Chalk Hills Formation, Oreana, Idaho.* 4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, SUA, 14-25.

Sheppard, R.A., Simandl G.J. (1999). *Open-System Zeolites D01.* În Selected British Columbia Mineral Deposits Profiles, vol. 3, Industrial Minerals, G.M.Simandl, Z.D.Hora and D.V.Lefebure, Eds., British Columbia Ministry of Energy and Mines, Open File 1999-10.

Sheppard, R.A., Simandl G.J. (1999). *Closed-Basin Zeolites D02.* În Selected British Columbia Mineral Deposits Profiles, vol. 3, Industrial Minerals, G.M.Simandl, Z.D.Hora and D.V.Lefebure, Eds., British Columbia Ministry of Energy and Mines, Open File 1999-10.

Sheppard R.A., Hay R.L. (2001). *Formation of Zeolites in Open Hydrologic systems.* În: Bish D.L., Ming D.W. (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. (1997). *Inorganic species in geological fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complex.* Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 5, 907-950.

Silber A., Bar-Yosef B., Chen Y. (1999). *pH-Dependent kinetics of tuff dissolution.* Geoderma, 93, 125-140.

Sinkó K., Pöppl L. (2002). *Transformation of Aluminosilicate Wet Gel to Solid State.* J. Solid State Chem., 165, 111-118.

Sîcev V.V. (1982). *Sisteme termodinamice complexe.* Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Slavi S., Prokrovski G.S., Schott J. (1998). *Experimental investigations of aluminium-silica aqueous complexing at 300°C.* Chem. Geol., 151, 51-67.

Smith W., Missen R. (1982). *Chemical Reaction Equilibrium Analysis.* Jhon Wiley and Sons, Inc., Toronto.

Solacolu Ş., Paul Fl. (1984). *Chimia fizică a solidelor silicatice şi oxidice.* Ed. Dacia, Cluj-Napoca.

Sposito G. (1984). *The Surface Chemistry of Soils.* Oxford, New York, 234 p.

Sposito G. (1990). *Molecular models of ion adsorption of mineral surfaces.* Rev. Mineral., 23, 261-280. Mineralogycal Society of America.

Steefel C.I., MacQuarrie K.T.B. (1996). *Approaches to Modeling of Reactive Transport in Porous Medium.* Rev. Mineral., 38, Mineralogical Society of America, 87-125.

Stefánsson A., Gislason S.R. (2001). *Chemical Weathering of Basalts, South West Iceland: Effect of Rock Crystallinity and Secondary Minerals of Chemical Fluxes to the Ocean.* Amer. J. Sci., 301, 513-556.

Stenina N.G., Distanova A.N. (1991). *Structural-chemical Transformations of Silicates Minerals as the Indicator of their Genesis (on the example of Kaahem pluton rocks, Tuva).* Novosibirsk.

Stepkowska E.T., Jefferis S.A. (1988). *The posibility of zeolite formation in bentonite slurries during storage and drying. The structure factor.* În: „Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites" D.Kallo and H.S.Sherry eds., Akad. Kiado, Budapest, 149-159.

Sternberg S., Landauer O., Mateescu C., Geană D., Vişan T. (1981). *Chimie fizică.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Stillings L.L., Brantley S.L. (1995). *Feldspar dissolution at 25°C at pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations.* Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 1483-1496.

Stumbea D. (1999). *Alterarea supergenă a mineralelor şi rocilor.* Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi.

Stumm W., Morgan J.J. (1981). *Aquatic Chemistry.* John Wiley and Sons, New York.

Stumm W., Furrer G. (1987). *The dissolution of oxides and aluminium silicates: Examples of surface-coordination-controlled kinetics.* În "Aquatic Surface Chemistry" W. Stumm, ed., Wiley-Interscience, New York, 197-219.

Stumm W. (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface.* Wiley-Interscience, 428 p.

Suarez D.L., Šimünek J. (1995). *Solute transport modelling under variably saturated water flow conditions.* Rev. Mineral., 38. Mineralogical Society of America, 229-266.

Surdam R.C. (1977). *Zeolites in Closed Hydrologic Systems.* În: „Mineralogy and Geology of Natural Zeolites", F.A.Mumpton eds., Rev. Mineral., 4, Mineralogical Society of America.

Surdam R.C., Sheppard R.A. (1978). *Zeolite in saline, alkaline lake deposits.* În „Natural Zeolites: Occurrence, Propoerties, Use" L.B.Sand and F.A.Mumpton eds., Pergamon Press, Elmsford, New York, 145-174.

Sverdrup H., Warfvinge P. (1996). *Estimatig Field Weathering Rates Using Laboratory Kinetics.* În *Methods of Soil Analysis: Chemical Methods.* Part 3. Soil Science Society of America, Inc. American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA.

Sverjensky D.A., Sahai N. (1998). *Theoretical prediction of single-site enthalpies of surface protonation for oxides and silicates in water.* Geochim. Cosmochim. Acta, 62, 23 / 24, 3703-3716.

Sverjensky D.A. (2001). *Interpretation and prediction of triple-layer models capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interfaces.* Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 21, 3643-3655.

Sverjensky D.A. (2003). *Standard state for the activities of mineral surface sites and species.* Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 1, 17-28.

Swaddle T.W. (2001). *Silicate complexes of aluminium (III) in aqueous systems.* Coordination Chem. Rev., 219-221, 665-686.

Şabliovschi V. (2004). *Pedogeochimie* (Note de curs). Univ. „Al.I.Cuza" Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie.

Şeclăman M. (1981). *Introducere în termodinamica sistemelor şi proceselor minerale.* Ed. Academiei R.S.România, Bucureşti.

Ştefan P., Bulgariu D., Ştefan O. (2002). *Paleoenvironmental conditions from Inferior Basarabian time to Moldavian Platforme reflected in chemical composition of some bivalve bioclaste.* Acta Paleontologica Romaniae, III, 409-417.

Tagirov B., Schott J. (2001). *Aluminium speciation in crustal fluids revisited.* Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 21, 3965-3992.

Tanaka H., Yamasaki N., Muratani M., Hino R. (2003). *Structure and formation process of (K,Na)-clinoptilolite.* Materials Research Bulletin, 38, 713-722.

Tauson V.L., Akimov V.V. (1991). *Conception of forced equilibria in mineral systems.* Geologia i Geofizica, 11, 3-13.

Tauson V.L., Akimov V.V. (1993). *Specific features of forced equilibria revelated in mineral systems.* Geologia i Geoziyica, 5, 103-115.

Tauson V.L., Akimov V.V. (1993). *Conception of forced equilibria and experimental strategy in mineralogy.* In "Experimental in Mineralogy" (M.B.Epelbaum, ed.), Institute of Experimental Mineralogy, 51-64.

Tauson V.L., Akimov V.V. (1997). *Introduction to the theory of forced equilibria: General principles, basic concepts, and definitions.* Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 23, 4935-4943.

Teoreanu I., Moldovan V., Georgescu M., Muntean M., Puri A. (1972). *Bazele fizico-chimice ale întăririi lianţilor anorganici.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Thompson J.B.Jr. (1959). *Local equilibrium in metasomatic processes.* În P.H. Ableson, ed., Researches in Geochemistry v. 1, Wiley and Sons, New York, 427-457.

Thompson Jr. J.B. (1970). *Geochemical reaction and open systems.* Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 529-551.

Thompson J.B.Jr. (1982). *Composition Space: an algebraic and geometric approach.* În J.M.Ferry, ed., Characterization of Metamorphim through Mineral Equilibria, v. 10, Mineralogical Society of America, 1-32.

Ugliengo P., Saunders V., Garrone E. (1990). *Silanol as a model for the free hydroxyl of amorphous silica: Ab initio calculations of the interaction with water.* J. Phys. Chem., 94, 2260-2267.

Utada M. (2001). *Zeolites in Burial Diagenesis and Low-grade Metamorphic Rocks.* În: Bish D.L., Ming D.W. (eds.), Natural Zeolites: occurrence, properties, applications. Rev. Mineral. Geochem., 45. Mineralogical Society of America.

Vala Ragnarsdottir K., Graham C.M., Allen G.C. (1996). *Surface chemistry of reacted heulandite determinated by SIMS and XPS.* Chem. Geol., 131, 167-181.

Vaniman D.T., Chipera S.J., Bish D.L., Carey J.W., Levy S.S. (2001). *Quantification of unsaturated-zone alteration and cation exchange in zeolitized tuffs at Yucca Mountain, Nevada, USA.* Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 20, 3409-3433.

Vâlcu R. (1994). *Termodinamica chimică.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Vico L.I. (2003). *Acid-base behaviour and Cu^{2+} and Zn^{2+} complexation properties of the sepiolite / water interface.* Chem. Geol., 198, 213-222.

Waite T.D. (1990). *Photo-redox processes at the mineral-water interface.* Rev. Mineral., 23, 559-603. Mineralogycal Society of America.

Wang Y., Xu H. (2001). *Prediction of trace metal partitioning between minerals and aqueous solutions: A linear free energy correlation approach.* Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 10, 1529-1543.

Weber Jr. W.J. (2001). *Environmental Systems and Processes. Principles, Modeling, and Design.* Wiley-Interscience, New York.

Weill D.F., Fyfe W.S. (1964). *A discussion of the Korzhinskii and Thompson treatment of thermodynamic equilibrium in open systems.* Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 565-576.

Wehril B., Sulzberger B., Stumm W. (1989). *Redox processes catalyzed by hydrous oxide surfaces.* Chem. Geol., 78, 167-179.

Wehril B. (1989). *Surface structure and mineral dissolution kinetics: A Monte Carlo study.* În: Water-Rock Interaction, D.L.Miles (ed.), A.A,Balkema, Rotterdam, 751-753.

Wehril B., Wieland E., Furrer G. (1990). *Chemical mechanisms in the dissolution kinetics of minerals; the aspects of active sites.* Aquatic Sci., 52, 3-31.

Westall J.C. 1987). *Adsorption mechanism in aquatic surface chemistry.* În: J.Braunstein, G.Mamantov, and G.P.Smith (eds), Advances in Molten Salt Chemistry, 3, 1-74.

Weyl W.A., Marboe E.C. (1962). *The Constitution of Glasses. A Dynamic Interpretation* (vol. I; II). Interscience Publishers, New York, London.

White A.F., Yee A. (1985). *Aqueous oxidation kinetics associated with coupled electron-cation transfer from iron-containing silicates at 25°C.* Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 1263-1275.

White A.F., Yee A., Flexser S. (1985). *Surface oxidation-reduction kinetics associated with experimental basalt-water reaction at 25°C.* Chem. Geol., 49, 73-86.

White A.F., Hochella M.F. Jr. (1989). *Electron transfer mechanism associated with the surface dissolution and oxidation of magnetite and ilmenite.* Proc. 6th Int'l. Symp. Water-Rock Interaction, 765-768.

White A.F., Peterson M.L. (1990). *Role of reactive-surface area characterization in geochemical kinetic models.* În: D.C.Melchior and R.L.Bassett (eds.), ACS Symp. Ser #416, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 461-175.

White A.F. (1990). *Heterogeneous electrochemical reactions associated with oxidation of ferrous oxide and silicate surfaces.* Rev. Mineral., 23, 467-510. Mineralogycal Society of America.

White A.F., Bullen T., Schulz M., Blum B., Huntington T., Peters N. (2003). *A model describing differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths.* „Goldschmidt 2000", Journal of Conference Abstracts, vol. 5(2), 1082, Cambridge Publications.

Wiederhorn S.M., Fuller Jr. E.R. (1989). *Effect of surface forces on subcritical crack growth in glass.* J. Am. Ceram. Soc., 72 248-251.

Wieland E., Wehrli B., Stumm W. (1988). *The coordination chemistry of weathering III: a generalization on the dissolution rates of minerals.* Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 1969-1981.

Wiersema G.S., Thompson R.W. (1996). *Nucleation and crystal growth of analcime from clear aluminosilicate solutions.* J. Mat. Chem., 6, 1693-9.

Wilke M., Farges F., Petit P.-E., Brown Jr. G.E., Martin F. (2001). *Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An FeK-XANES spectroscopic studies.* Amer. Mineral., 86, 714-730.

Wilkin R.T., Barnes H.L. (1997). *Temperature and free energy-dependence of zeolite precipitation and dissolution rates.* Proceedings of the 7th Annual Goldschmidt Conference, 219.

Wilkin R.T., Barnes H.L. (1998). *Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: I. Analcime, Na-, and K-clinoptilolite.* Amer. Mineral., 83, 746-761.

Wilkin R.T., Barnes H.L. (1999). *Thermodynamics of hydration of Na- and K-clinoptilolite to 300°C.* Phys. Chem. Minerals, 26, 468-476.

Wilkin R.T., Barnes H.L. (2000). *Nucleation and growth kinetics of analcime from precursor Na-clinoptilolite.* Amer. Mineral., 85, 1329-1341.

Wilson J., Ragnarsdottir V., Savage D., Cressey G. (2000). *The Effect of Iron on the Stability of Montmorillonite.* Goldschmidt 2000 – Journal of Conference Abstracts, vol 5(2), 1097, Oxford, UK.

Wilson A.M., Sanford W., Whitaker F., Smart P. (2001). *Spatial Patterns of Diagenesis During Geothermal Circulation in Carbonate Plateforms.* Amer. J. Sci., 301, 727-752.

Williams L.A., Crerar D.A. (1985). *Silica diagenesis. II: General mechamism.* J. Sed. Pet., 55, 312-321.

Wirsching U. (1981). *Experiments on the hydrothermal formation of calcium zeolites.* Clay and Clay Minerals, 29, 171-183.

Wirth G.S., Gieskes J.M. (1979). *The initial kinetics of dissolution of vitreous silica in aqueous media.* J. Colloid. Interface Sci., 68, 492-500.

Yang S., Navrotsky A., Wilkin R. (2001). *Thermodynamics of ion-exhanged and natural clinoptiolite.* Amer. Mineral., 86, 438-447.

Yatsu E. (1988). *The Nature of Weathering. An Introduction.* Sozoha, Tokyo, Japan.

Zachara J.M., Kittrick J.A., Harsh J.B. (1988). *The mechanism of Zn^{2+} adsorption on calcite.* Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2281-2291.

Zachara J.M., Kittrick J.A., Harsh J.B. (1989). *Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite.* Geochim. Cosmochim. Acta, , 53, 9-19.

Zarzycki J. (1960). *Non-Crystalline Solids.* John Wiley and Sons, New York, 117 p.

Zen E. (1963). *Components, phases, and criteria of chemical equlibrium in rocks.* Amer. Jour. Sci, v. 261, 929-942.

Zhao D., Kevan L. (1997). *Hydrothermal synthesis of alkali cation heulandite aluminosilicate molecular sieves.* Zeolites, 19, 366-369.

Zhao D., Szostak R., Kevan L. (1998). *Role of alkali-metal cations and seeds in the synthesis of silica-rich heulandite-type zeolites.* J. Mater. Chem., 8 1, 233-239.

Zhang J.W., Nancollas G.H. (1990). *Mechanisms of growth and dissolution of sparingly soluble salts.* Rev. Mineral., 23, 365-396. Mineralogycal Society of America.

Zhdanov S.P., Feokistova N.N., Vtjurina L.M. (1991). *Temperature dependence of nucleation of zeolites in alkaline aluminosilicate gels in hydrothermal crystallization conditions.* În *Catalysis and adsorption by zeolites* (pp. 287-296). Amsterdam, Elesevir.

Zielinsky R.A. (1980). *Stability of galss in the geologic environment: some evidence from studies of natural silicate glasses.* Nucl. Technol., 51, 197-200.

Zinder B., Furrer G., Stumm W. (1986). *The coordination chemistry of weathering : II. Dissolution of Fe(III) oxides.* Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1861-1869.

* * * (1985 – 1989). *Enciclopedia de chimie*, vol. 1-6. Ed. Academiei R.S.România, Bucureşti.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂȚII
„ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI
700511 Iași, Păcurari 9, tel./fax 0232 314947
Format: 70×100/16
Coli tipo: 19,50
Apărut: 2005
Comanda: 170

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Problema abordată în cele două volume ale monografiei nu este una nouă, însă modul original de abordare, maniera interdisciplinară de rezolvare şi, nu în ultimul rând, valoarea incontestabilă a rezultatelor obţinute sunt şi originale, şi necesare. Cu eleganţa academică deja recunoscută, autorul nu „demolează" vechile metode şi teorii, ci reuşeşte să clădească, pe aspectele viabile şi valoroase anterioare, un nou model, un nou stil şi o nouă atitudine de care domeniul ştiinţelor fizico-chimice şi geologice avea nevoie.

Prof. univ. dr. Ioan SÂRGHIE
Universitatea Tehnică „Gh. Asachi" Iaşi

ISBN 973-703-064-8
973-703-066-4

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY